



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
ORGANOSILANOS ACRILADOS PARA SER USADOS EN
UN BARNIZ CURABLE POR LUZ UV”**

T E S I S

**QUE OPTAR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A:

I.Q.I. ALAIN IRVING FLORES CENTENO

**TUTOR PRINCIPAL:
DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ
FACULTAD DE QUÍMICA**

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

**DRA. LIUDMILA FOMINA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

Ciudad de México, abril 2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente: Dr. Ricardo Vera Graziano

Secretario: Dra. Angélica Estrella Ramos Peña

Primer Vocal: Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

Segundo Vocal: M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado

Tercer Vocal: Dr. Néstor Noé López Castillo

Sitio dónde se realizó la tesis:

**Laboratorio 212, Conjunto E, Departamento de Ingeniería
Química, Facultad de Química, Universidad Nacional
Autónoma de México (UNAM)**

Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Del. Coyoacán, Ciudad de
México.

Agradecimientos

A MIS PADRES

Gustavo y Marina, por el apoyo incondicional que hoy y siempre he recibido como hijo, estudiante y profesionalista.

Doy gracias a Dios por haber tenido la dicha de tenerlos y así permitirme lograr esta meta, que sin escatimar su esfuerzo me han dado las bases de mi formación.

A MI HERMANA

Nallely quién siempre será una amiga incomparable de mi vida.

A MI FAMILIA

Yoselín, Erwin, tía Yolanda, tío Primi, Jeanny, Hugo, Gibrán, Jessi, Arturo, Jared, Luis, tías y tíos por su fraternidad.

A CONACYT

Por la beca otorgada durante la realización de la tesis.

AL LABORATORIO 212

Orlando, Maye, Fernando, Tania, Fabi, Ema, Erick, Carlitos y Alejandro por la ayuda, consejos y buenos momentos en el laboratorio.

A LOS TÉCNICOS ACADÉMICOS

Q.F.B. Damaris Cabrera por las determinaciones de TGA, Ing. Iván Flores por las determinaciones en nanoindentación, Dr. Gaviño por sus consejos en las técnicas de NMR y al Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo por su apoyo en pruebas de SFE.

A GRUPO SÁNCHEZ

Por haberme permitido realizar parte de los experimentos en sus instalaciones.

AL JURADO DE TESIS

Dra. Estrella Ramos Peña, Dr. M. Javier Cruz Gómez, Dr. Néstor Noé López Castillo, Dr. Ricardo Vera Graziano y M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado por las aportaciones recibidas y disponibilidad para ser parte del jurado.

A MIS MENTORES

Dr. Salvador Castillo, M. en C. Jesús Fernández, Dra. Elsa Arce, M en C. Héctor Torres, M. en C. Lucero Mayra, Dra. Estrella Ramos y Dr. Fernando Rosas por su apoyo y amistad incondicional.

A MIS AMIGOS

Fernando, Edgar, Moi, Pati, Olivia, Javit, Karina, Martha, Natalia, Eliezer, Cristian, Calixto, Jenni, Denisse, Asa, Felicia, Santi, Germán y Mildred por las risas y buenos momentos compartidos a lo largo de la maestría.

Contenido

GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABLAS.....	xiv
RESUMEN.....	xvi
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1. Estado del Arte.....	12
ANTECEDENTES.....	13
1.1 Silicio.....	13
1.2 Características generales.....	13
1.3 Propiedades físicas de compuestos organosilanos.....	14
1.4 Silicona.....	18
1.5 Reacciones de siliconas.....	20
1.5.1 Síntesis de compuestos organosilanos acrilados.....	22
1.6 Siliconas en recubrimientos UV.....	26
1.6.1 Sistema de curado con luz UV por radicales libres.....	29
1.7 Técnicas de caracterización de los compuestos organosilanos acrilados.....	33
1.7.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	33
1.7.2 Resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C , ^{29}Si -NMR).....	34
1.7.3 Espectrometría de masas (EM-IE).....	36
1.7.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	37
1.8 Técnicas de caracterización de los recubrimientos curados con luz UV.....	37
1.8.1 Adhesión.....	37
1.8.2 Viscosidad.....	39
1.8.3 Perfilometría.....	39
1.8.4 Energía libre superficial en sólidos.....	40
1.8.5 Brillo.....	43
1.8.6 Técnica de nanoindentación - dureza y rugosidad.....	43

CAPÍTULO 2	46
DESARROLLO EXPERIMENTAL	47
2.1 Síntesis de siloxanos acrilados bifuncionales	47
2.2 Separación de monómeros organosilanos acrilados	57
2.2.1 Extracción en fase sólida (SPE)	57
2.2.2 Extracción de disolventes (SE)	60
2.3 Metodología empleada para la formulación del recubrimiento UV	64
2.3.1 Pretratamiento del sustrato	65
2.3.2 Método usado en el depósito del recubrimiento UV	66
CAPÍTULO 3	68
ANÁLISIS Y RESULTADOS	69
3.1 Caracterización de los compuestos organosilanos acrilados	78
3.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	78
3.1.2 Resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C , ^{29}Si -NMR)	82
3.1.3 Espectrometría de masas (EM-IE)	94
3.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	96
3.2 Caracterización de recubrimientos	97
3.2.1 Adhesión	97
3.2.2 Viscosidad	99
3.2.3 Perfilometría	100
3.2.4 Energía libre superficial de sólidos	102
3.2.5 Brillo	104
3.2.6 Técnica de nanoindentación - dureza y rugosidad	105
CAPÍTULO 4	113
CONCLUSIONES	114
REFERENCIAS	115

GLOSARIO DE TÉRMINOS

δ	desplazamiento químico
μ	viscosidad dinámica
2-HEA	acrilato de 2-hidroxietilo
AcEt	acetato de etilo
AcN	acetonitrilo
BSI	barnices de sobreimpresión
CDCl_3	cloroformo deuterado
cmHg	centímetros de mercurio, unidad de presión
COVs	compuestos orgánicos volátiles
cP	centipoise, unidad de viscosidad
CR	correactante
D	energía de disociación
DADEG	diacrilato de dietilenglicol
DMSO	dimetilsulfóxido
DOE	diseño de experimentos
EB	haz de electrones
EM	Espectrometría de masas
ES	extracción por par de solventes
FSGO	Floating Spherical Gaussian Orbital
FT-IR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
H	nanodureza
H_a	hipótesis alterna
H_o	hipótesis nula
HOMO	orbital molecular ocupado de máxima energía
H_2O	agua
HPLC	Cromatografía Líquida de alta presión

IE	impacto electrónico
J	constante de acoplamiento
kJ mol^{-1}	kilojoule por mol
LUMO	orbital molecular ocupado de mínima energía
mJ/cm^2	milijoule por centímetro cuadrado
n-HEX	n-hexano
nm	nanómetros
NMR	Resonancia magnética nuclear
OS-1	Bis-(acrilolil-oxi-etil)-dimetilsililo
OS-2	α,β -Bis-(acrilolil-oxi-etil)-tetrametil-disiloxano
OS-3	α,δ -Bis-(acrilolil-oxi-etil)-octametil-tetrasiloxano
PDA	detector de arreglo de yodos
p	nivel de significancia
PM	peso molecular
ppm	partes por millón
r	longitud de enlace
Ra	rugosidad de la película
rpm	revoluciones por minuto
S	solvente
SE	extracción por disolventes
SFE	energía libre superficial
S_N	sustitución nucleofílica
SPE	extracción en fase sólida
SPM	Microscopía de sonda de barrido
TEA	triethylamina
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	tetrahidrofurano

TMS	tetrametilsiloxano
Td	temperatura de descomposición
UB	unidades de brillo
UV	ultravioleta

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.- Uso principal de recubrimientos	2
Figura 2.- Curado con luz UV	3
Figura 3.- Espectro electromagnético	4
Figura 4.- Formas de emitir energía una vez absorbida la energía UV	5
Figura 5.- Formación de red durante proceso de polimerización con luz UV	5
Figura 6.- Proceso de curado UV	6
Figura 7.- Efecto de la funcionalidad del monómero en un recubrimiento curado con luz UV	8
Figura 8.- Esquema de reacción de silicio con halógenos	14
Figura 9.- Esquema de reacción de silicio con álcalis	14
Figura 10.- Esquema de reacción del silicio	17
Figura 11.- Preparación de monómeros organosilanos $R_nSi(X)_{4-n}$	21
Figura 12.- Síntesis de trimetilalilsililo partir de RX. Reactivo de Grignard	21
Figura 13.- Síntesis de un organosilano acrilado a partir de a) alcohol y b) sales metálicas	22
Figura 14.- Reacción de sustitución nucleofílica bimolecular	23
Figura 15.- Estereoquímica del silicio en reacciones S_N2	24
Figura 16.- Reacción de hidrólisis de clorotrietilsilano	24
Figura 17.- Modos de vibración de alargamiento y flexión	33
Figura 18.- Efecto de apantallamiento en 1H -NMR sobre el metanol	35
Figura 19.- Esquema general de un polisiloxano con la abreviación común del no. de unidades en NMR	36
Figura 20.- Escala para evaluar el grado de adherencia de los recubrimientos	38
Figura 21.- Viscosímetro empleado en los recubrimientos UV	39
Figura 22.- Perfilómetro utilizado para medir los espesores de los recubrimientos	40
Figura 23.- Esquema SFE	40
Figura 24.- Equipo utilizado para medir los ángulos de contacto	41

Figura 25.- Equipo empleado para la medición de brillo en los recubrimientos	43
Figura 26.- Nanoindentador utilizado para medir la dureza y rugosidad de los recubrimientos	44
Figura 27.- Función de carga utilizada en las pruebas de dureza	45
Figura 28.- Estructura química de compuestos sintetizados	48
Figura 29.- Esquema del reactor para la síntesis de compuestos organosilanos bifuncionales	49
Figura 30.- Detección de reactivo “2-HEA” por HPLC. Equipo empleado: HPLC waters 2695 fase reversa con una columna VDSpher 100 C18-SE-5µm-250 x 4.5 mm con un detector PDA.....	49
Figura 31.- Detección de productos por HPLC de la reacción reportada en literatura. Equipo empleado: HPLC waters 2695 fase reversa con una columna VDSpher 100 C18-SE-5µm-250 x 4.5 mm con un detector PDA	50
Figura 32.- Propuesta 1. Esquema del reactor para la síntesis de compuestos organosilanos bifuncionales	51
Figura 33.- Detección de productos de reacción por HPLC de propuesta 1. Equipo empleado: HPLC waters 2695 fase reversa con una columna VDSpher 100 C18-SE-5µm-250 x 4.5 mm con un detector de PDA.....	52
Figura 34.- Propuesta 2. Esquema del reactor para la síntesis de compuestos organosilanos bifuncionales	52
Figura 35.- Detección de productos de reacción por HPLC de propuesta 2. Equipo empleado: HPLC waters 2695 fase reversa con una columna VDSpher 100 C18-SE-5µm-250 x 4.5 mm con un detector de PDA.....	53
Figura 36.- Esquema del procedimiento de SPE.....	57
Figura 37.- SPE. Cromatograma HPLC monómero “OS-1” usando en la separación n-HEX 98 %/AcEt 2 %; Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1.....	58
Figura 38.- SPE. Cromatograma HPLC monómero “OS-2” usando en la separación n-HEX 95 %/AcEt 5 %; Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-2.....	59
Figura 39.- SPE. Cromatograma HPLC monómero “OS-3” usando en la separación n-HEX 75 %/ AcEt 25 %; Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-3	59
Figura 40.- Extracción de disolventes en un embudo de separación.....	60

Figura 41.- ES. Cromatograma HPLC monómero “OS-1” usando en la separación una mezcla de H ₂ O 50 %, n-HEX 4 9% y AcEt 1%; Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1	61
Figura 42.- ES. Cromatograma HPLC muestra “OS-2” usando en la separación una mezcla de H ₂ O 50%, n-HEX 46% y AcEt 4%; Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-2	61
Figura 43.- ES. Cromatograma HPLC muestra “OS-3” usando en la separación una mezcla de H ₂ O 50 %, n-HEX 36.5 % y AcEt 13.5 %; Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-3	61
Figura 44.- Diagrama de separación de compuestos organosilanos acrilados por ES	62
Figura 45.- Curva de calibración de 2-HEA	64
Figura 46.- Rod coating	66
Figura 47.- Equipo empleado en el curado con luz UV	67
Figura 48.- Diagrama de Pareto de los efectos en DOE	70
Figura 49.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (3 horas y ~-15 °C)	71
Figura 50.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (3 horas y ~-15 °C)	71
Figura 51.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (3 horas y ~0 °C)	72
Figura 52.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (1 hora y ~0 °C)	72
Figura 5353.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (1 hora y ~-15 °C)	73
Figura 54.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (3 horas y ~0 °C)	73
Figura 55.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (1 hora y ~-15 °C)	74
Figura 56.- Monitoreo de reacción HPLC- Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (1 hora y ~-0 °C)	74

Figura 57.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-2	75
Figura 58.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-3	76
Figura 59.- Diagrama de síntesis de cada uno de los compuestos organosilanos acrilados	77
Figura 60.- FT-IR “OS-1”	79
Figura 61.- FT-IR “OS-2”	79
Figura 62.- FT-IR “OS-3”	80
Figura 63.- ¹ H-NMR- “OS-1”	83
Figura 64.- ¹ H-NMR- “OS-2”	83
Figura 65.- ¹ H-NMR- “OS-3”	84
Figura 66.- Estructura química “OS-1”	85
Figura 67.- Estructura química “OS-2”	86
Figura 68.- Estructura química “OS-3”	87
Figura 69.- ¹³ C-NMR- “OS-1”	88
Figura 70.- ¹³ C-NMR- “OS-2”	89
Figura 71.- ¹³ C-NMR- “OS-3”	89
Figura 72.- ¹³ C-NMR- “OS-3”	90
Figura 73.- ²⁹ Si-NMR- “OS-1”	91
Figura 74.- ²⁹ Si-NMR- “OS-2”	92
Figura 75.- ²⁹ Si-NMR- “OS-3”	92
Figura 76.- ¹³ C-NMR- “OS-3”	93
Figura 77.- Espectrometría de masas “OS-1”	94
Figura 78.- Espectrometría de masas “OS-2”	95
Figura 79.- Espectrometría de masas “OS-3”	95
Figura 80.- Análisis termogravimétrico “OS-1”, “OS-2”, “OS-3” y DADEG.....	96
Figura 81.- Recubrimiento UV a) UV-M-OS-1; b) UV-M-OS-2	98
Figura 82.- Recubrimiento UV a) UV-M-OS-3 b) UV-124	98
Figura 83.- Relación espesor-distancia lateral de la película UV-M-OS-1	100
Figura 84.- Relación espesor-distancia lateral de la película UV-M-OS-2	100
Figura 85.- Relación espesor-distancia lateral de la película UV-M-OS-3	101
Figura 86.- Relación espesor-distancia lateral de la película “UV-124”	101

Figura 87.- Ángulo de contacto de H ₂ O formado en la película “UV-M-OS-1”	102
Figura 88.- Ángulo de contacto de CH ₃ NO formado en la película “UV-M-OS-1”	103
Figura 89.- Ángulo de contacto de CH ₂ I ₂ formado en la película “UV-M-OS-1” ...	103
Figura 90.- Huella de nanoindentador en la película “UV-M-OS-1”	107
Figura 91.- Curva fuerza-desplazamiento de una huella de nanoindentación en la película “UV-M-OS-1”	107
Figura 92.- Perfil de dureza de la película “UV-M-OS-1”	108
Figura 93.- Huella de nanoindentador en la película “UV-M-OS-2”	108
Figura 94.- Curva fuerza-desplazamiento de una huella de nanoindentación en la película “UV-M-OS-2”	109
Figura 95.- Perfil de dureza de la película “UV-M-OS-2”	109
Figura 96.- Huella de nanoindentador en la película “UV-M-OS-3”	110
Figura 97.- Curva fuerza-desplazamiento de una huella de nanoindentación en la película “UV-M-OS-3”	110
Figura 98.- Perfil de dureza de la película “UV-M-OS-3”	111
Figura 99.- Huella de nanoindentador en la película “UV-124”	111
Figura 100.- Curva fuerza-desplazamiento de una huella de nanoindentación en la película “UV-124”	112
Figura 101.- Perfil de dureza de la película “UV-124”	112

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1.- Componentes principales de un recubrimiento UV	7
Tabla 2.- Ejemplos de monómeros utilizados en el curado con luz UV	8
Tabla 3.- Energía de disociación de enlace (D) y longitud de enlace (r) para compuestos Si-X y C-X	15
Tabla 4.- Valores de electronegatividad relativa	16
Tabla 5.- Tipos de estructuras químicas de polisiloxanos	20
Tabla 6.- Aplicaciones y presentaciones de las siliconas	25
Tabla 7.- Constantes de los líquidos de ensayo utilizados en la prueba SFE	42
Tabla 8.- Grado de brillo y clasificación	43
Tabla 9.- Nombre químico de compuestos sintetizados	48
Tabla 10.- Factores considerados en el diseño de experimentos	55
Tabla 11.- Diseño de experimentos del compuesto “OS-1”	55
Tabla 12.- Mezcla de disolventes utilizados SPE	58
Tabla 13.- SPE; Porcentaje relativo de los monómeros “OS-1”, “OS-2” y “OS-3” ..	60
Tabla 14.- Mezcla de disolventes utilizados en ES	60
Tabla 15.- ES; Porcentaje de área relativo de los monómeros “OS-1”, “OS-2”, “OS-3”	62
Tabla 16.- Formulación empleada “UV-124”	65
Tabla 17.- Resultados del porcentaje en área relativa de reacción DOE	69
Tabla 18.- Análisis de varianza de los efectos presentes en DOE del monómero “OS-1”	69
Tabla 19.- Porcentaje de área relativa del monómero “OS-1”	75
Tabla 20.- Porcentaje de área relativa alcanzada en DOE de los monómeros “OS-1”, “OS-2” y “OS-3”	76
Tabla 21.- Conversión alcanzada de los monómeros “OS-1”, “OS-2” y “OS-3”	76
Tabla 22.- Rendimiento alcanzado de los monómeros “OS-1”, “OS-2” y “OS-3”	77
Tabla 23.- Posiciones de las bandas de los grupos funcionales presentes en los compuestos sintetizados. Tabla I	80

Tabla 24.- Posiciones de las bandas de los grupos funcionales presentes en los compuestos sintetizados. Tabla II	81
Tabla 25.- Posiciones de las bandas de los grupos funcionales presentes en los compuestos sintetizados. Tabla III	81
Tabla 26.- Posiciones de las bandas de los grupos funcionales presentes en los compuestos sintetizados. Tabla IV	82
Tabla 27.- Corrimientos químicos de los compuestos sintetizados a través de ¹ H-NMR	88
Tabla 28.- Corrimientos químicos de ¹³ C-NMR de los monómeros sintetizados. ...	91
Tabla 29.- Número de átomos de silicio en la formula molecular de los monómeros sintetizados	93
Tabla 30.- Corrimientos químicos de ²⁹ Si-NMR de los monómeros sintetizados....	94
Tabla 31.- Características térmicas de “OS-1”, “OS-2”, “OS-3” y “DADEG”	97
Tabla 32.- Grado de adhesión de películas	97
Tabla 33.- Viscosidad de monómeros “OS-1”, “OS-2”, “OS-3”	99
Tabla 34.- Viscosidad de la formulación “UV-OS-1”, “UV-OS-2”, “UV-OS-3”	99
Tabla 35.- Espesores de película determinados por la técnica de perfilometría ..	102
Tabla 36.- Ángulos de contacto y SFE de los recubrimientos curados con luz UV	104
Tabla 37.- Brillo de los recubrimientos curados con luz UV	104
Tabla 38.- Fuerza máxima, dureza y rugosidad en los recubrimientos curados con luz UV	106

RESUMEN

Actualmente los monómeros y resinas funcionales curadas vía ultravioleta y su incidencia en el área de los recubrimientos desempeñan un papel muy importante en la industria química. Esto implica que existan estudios y desarrollos en el campo de la química, así como en la ciencia de materiales, con el propósito de mejorar las propiedades térmicas, químicas, mecánicas, entre otras.

Existen múltiples aplicaciones en la industria de los recubrimientos curados con luz UV en barnices, tintas y su uso en papel, tarjetas de sobreimpresión, recubrimientos de madera, pantallas, discos compactos, tintas litográficas, adhesivos, etc.

Tomando en consideración lo anterior, en este proyecto se plantea el desarrollo de monómeros multifuncionales y en especial, el relacionado con los compuestos organosilanos acrilados bifuncionales, que son muy usados en el área de los recubrimientos de curado con luz UV.

La importancia de los monómeros organosilanos acrilados funcionales se debe al notable cambio en las características finales del recubrimiento, por ejemplo, el impedimento para la formación de espuma y retardo a la flama, por mencionar las más importantes. Estas características son útiles en el campo de la electrónica y en la industria química como en selladores, adhesivos, lubricantes, etc.

El presente estudio está dirigido a la investigación básica para la obtención de compuestos de organosilanos acrilados bifuncionales.

En la primera fase se desarrollaron tres metodologías nuevas para la reacción de condensación dehidrocloración del acrilato de 2 hidroxietilo (2-HEA) con tres halosilanos de diferente contenido de silicio para la producción de tres monómeros acrilados bifuncionales (OS-1, OS-2, OS-3). Una vez obtenido el producto y subproductos de cada reacción, se separaron los monómeros a través de la técnica extracción por disolventes.

La caracterización de los compuestos sintetizados se llevó a cabo por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (F-TIR), resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C , ^{29}Si -NMR), espectrometría de masas (EM-IE), cromatografía líquida de alta presión (HPLC), viscosimetría (Brookfield 2000+ CAP) y análisis termogravimétrico (TGA).

En la última fase, el diacrilato de dietilenglicol (DADEG) contenido de un recubrimiento comercial (UV-124), fue reemplazado totalmente por cada monómero sintetizado, formando tres recubrimientos (UV-M-OS-1, UV-M-OS-2 y UV-M-OS-3), los cuales fueron enfocados en la aplicación en barnices de sobreimpresión curados con luz UV.

Los recubrimientos se aplicaron a un sustrato de papel formando barnices y las propiedades se compararon entre sí a través de pruebas de nanoindentación, rugosidad, brillo (ASTM D523), adhesión (ASTM D3359), energía libre superficial (SFE) y perfilometría.

El rendimiento de los compuestos sintetizados, fue de alrededor del 86% cada uno, valor mejorado con lo publicado en la literatura, el cual es de aproximadamente del 50%.

La caracterización demuestra que los compuestos sintetizados, aplicados en un recubrimiento UV, exhiben mejores propiedades (hidrofóbicas, uniformes y menos rugosas) con respecto a un recubrimiento comercial (UV-124), debido a la mezcla de propiedades de los silicatos con las propiedades de los polímeros orgánicos.

INTRODUCCIÓN

1 Introducción

Introducción a la tecnología de los recubrimientos

Cualquier objeto es vulnerable a las inclemencias del medio ambiente y la superficie que está en contacto permanente con el aire, contiene humedad capaz de corroer y oxidar. Así cuando los objetos se encuentran en la intemperie, pueden ser atacados por el sol, la lluvia, la niebla, la nieve, etc. Por lo tanto, el desgaste del uso diario es inevitable. La apariencia cambia y la estética de los productos se pierde, dejando de ser agradables a la vista y al tacto.

Para prevenir o reducir los daños, normalmente se aplican capas o recubrimientos que no solamente tienen la función de decorar, añadir color y brillo, sino que también tienen la función de minimizar los defectos producidos por su fabricación. Por lo tanto, se tiene que un recubrimiento cumple las funciones de proteger y decorar, como se muestra en la Figura 1. [1]

Existen muchos recubrimientos que cumplen con esas dos funciones, tales como: papel pintado, láminas de plástico, metales cromados y los recubrimientos UV.



Figura 1.- Uso principal de recubrimientos

Los recubrimientos UV, los cuales son generalmente de base polimérica, se refieren al uso de energía UV para transformar el material de un estado líquido a una condición final termoestable, formando una tinta, barniz o película seca. [2]

Proceso de curado UV

El uso de recubrimientos poliméricos curados con luz UV ha aumentado notablemente a lo largo de la última década.

Las razones principales para el uso de esta tecnología son las siguientes: (1) ahorro en el espacio del piso de un 50 a un 75%; (2) tasas de producción más altas; (3) emiten pequeñas cantidades de compuestos orgánicos volátiles (COVs), por lo que no requieren equipos adicionales de control de contaminación.^[3]

La mayoría de los eventos iniciados por la radiación UV, es a través de la absorción de los fotones, los cuales se rigen por la ley de Lambert-Beer.^[4] (Figura 2)

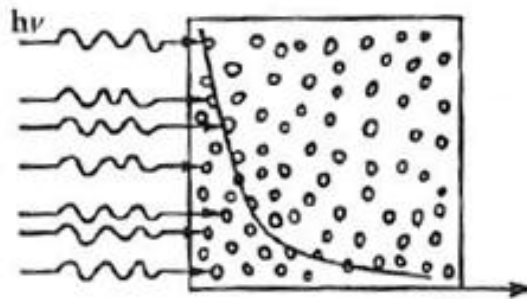


Figura 2.- Curado con luz UV

En el curado por UV se ha establecido un mecanismo que usa la energía de fotón para formar especies reactivas que desencadenan una reacción de curado rápido de crecimiento en cadena. En el proceso de curado por UV, existen intervalos de energía electromagnética (Figura 3), los cuales son clasificados de acuerdo a la longitud de onda usada (UV-A, UV-B y UV-C) para iniciar el proceso de polimerización.

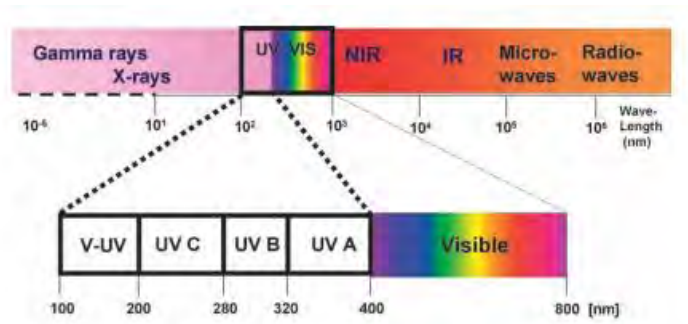


Figura 3.- Espectro electromagnético

La radiación con longitud de onda entre 400-760 nm es la energía asociada a luz visible, la cual es más utilizada y con ventajas en ciertas aplicaciones. [5] Sin embargo, la luz visible es menos intensa que la energía asociada a la radiación UV, por lo que el tiempo de curado es mayor.

Existen dos tipos de métodos principales de curado por luz UV utilizados en la práctica. [3]

En primer lugar, se encuentra el curado a través de radicales libres formados a partir de grupos acrílicos o poliésteres insaturados o con grupos vinílicos, los cuales se curan de la siguiente manera:

La reacción se empieza por un fotoiniciador de luz UV (la producción de un radical bajo luz UV). Esta energía es capaz de propiciar reacciones químicas en el sistema que son sensibles a la luz, lo cual significa que las moléculas son capaces de absorber la energía a una cierta longitud de onda.

Generalmente, la molécula excitada tiene 2 formas de emitir la energía absorbida como se muestra en la figura 4: [6]

- Regresar al estado basal emitiendo energía a través del fenómeno de fluorescencia.
- Cambiar a un estado triplete, o excitado.

Las moléculas en el estado triplete son birradicales, las cuales existen siempre y cuando la energía sea lo suficientemente alta para romper un enlace y formar

radicales libres. Estos radicales a su vez pueden iniciar el proceso de polimerización.

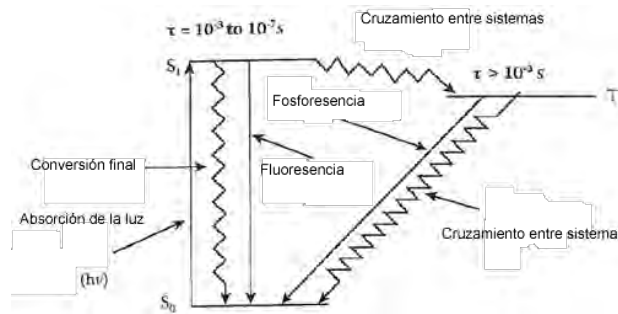


Figura 4.- Formas de emitir energía una vez absorbida la energía UV

La polimerización iniciada por radicales libres de los dobles enlaces del grupo acrílico forma una red polimérica reticulada. Cuando un radical libre captura un electrón de un monómero o un oligómero, este se convierte en parte del radical libre. Un electrón desapareado siempre se enlaza en una reacción por radical libre una y otra vez, hasta la formación de un polímero; a este proceso se le denomina una reacción en cadena. [6]

La formación de la red polimérica ha sido estudiada por Stepto, R.F.T (2000) [2] Este estudio ha demostrado la existencia de dos transiciones químicas durante el curado con luz UV, las cuales son: la gelación y la vitrificación. (Figura 5)

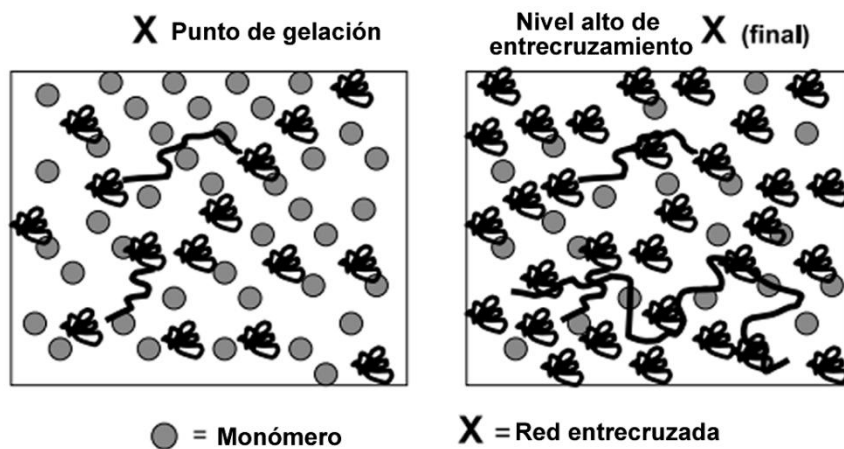


Figura 5.- Formación de red durante proceso de polimerización con luz UV

El segundo método es el curado catiónico, estos son principalmente grupos epóxicos u otro tipo de anillos de éter cíclico, los cuales se abren y se inician las reacciones provocadas por un iniciador UV catiónico. Los fotoiniciadores catiónicos son moléculas insaturadas que se rompen por fisión heterolítica bajo la acción de la radiación UV para formar cationes y aniones.

En la ruptura heterolítica los fragmentos son diferentes. Los fragmentos catiónicos inician y mantienen el proceso de polimerización, mientras que los aniónicos no contribuyen mucho. Los cationes son generalmente, ácidos de Brønsted o ácidos de Lewis. Estos ácidos orgánicos son iones positivos que donan protones o reciben electrones. A su vez los cationes provocan la fisión, para que todas las moléculas del fotoiniciador sean ionizadas. Esta tecnología alternativa utiliza la energía de los fotones de fuentes de radiación en la región de longitud de onda corta del espectro electromagnético con el fin de formar especies reactivas, que desencadenan una reacción de polimerización rápida. [2]

En la figura 6 se muestra el proceso de aplicación de un recubrimiento que cura con luz UV.

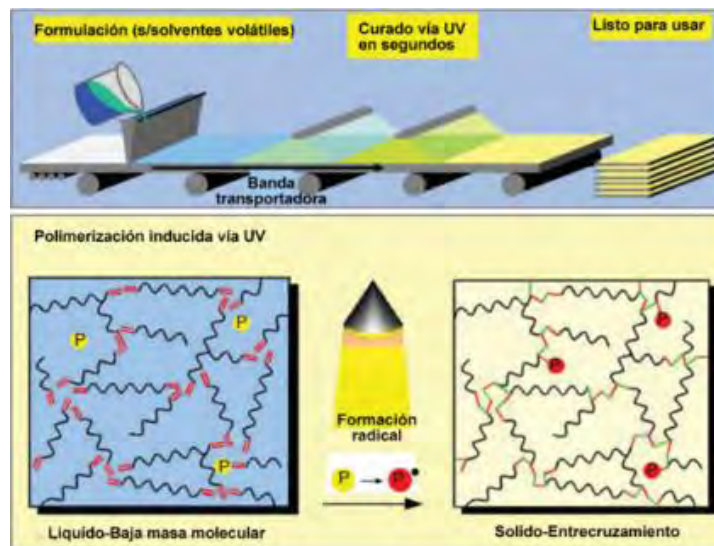


Figura 6.- Proceso de curado UV

Recubrimientos UV

Los componentes utilizados para los sistemas curables por radiación UV dependen de los requisitos específicos de cada aplicación. Existen diferentes sistemas en los recubrimientos UV, entre los que destacan los acrilatos/metacrilatos, estireno/poliésteres insaturados, ésteres insaturados/vinil éter, mercaptanos-olefínicas, complejos donador-aceptor. [7,8]

Este trabajo se enfoca en sistemas acrilatos ($H_2C=CR-COOR'$; $R=H$) debido a la poca reactividad en las reacciones de polimerización por UV, presentada por parte de los metacrilatos. [4]

Los componentes de un recubrimiento UV puede ser generalizado como se indica en la tabla 1.

Tabla 1.- Componentes principales de un recubrimiento UV

Componentes	Ejemplos	Porcentaje
Oligómero	Oligómeros flexibles	50-60%
Monómero	Mono funcional, Bifuncional etc.	10-40%
Aditivo	Promotores de adhesión, pigmentos etc.	10-15%
Fotoiniciador	Cromóforos u otros.	3-8%

El oligómero es uno de los componentes principales en el recubrimiento y sirve para aglutinar las partículas de pigmento o los blanqueadores ópticos, logrando que permanezcan en la superficie, por ejemplo las resinas epoxi- acrilatos, uretanos - acrilatos, poliéster - acrilatos, poliéter - acrilatos.

El recubrimiento UV, cuya función es la de proteger y decorar, debe contar con una propiedad más: la fluidez; la cual es necesaria para penetrar cualquier superficie sin importar las restricciones de forma ni tamaño a recubrir. Para obtener la fluidez es necesario disolver los blanqueadores o pigmentos y la resina con un disolvente apropiado. Por ello, el segundo constituyente básico en un recubrimiento es un monómero funcional. Algunos ejemplos de monómeros utilizados actualmente en la industria de recubrimientos, se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2.- Ejemplos de monómeros utilizados en el curado con luz UV

Monómero	Tipo de cadena principal	Funcionalidad	Abreviación	PM	μ mPa*s (25 °C)
Diacrilato de 1,6-hexanodiol	Hidrocarburo lineal	2	HDDA	226	5-10
Diacrilato de dietilenglicol	Hidrocarburo lineal	2	DADEG	214	15-18

Cabe mencionar que la funcionalidad del monómero en un recubrimiento es determinante para que se adquieran las propiedades específicas que se deseen. En la figura 7 se muestra el cambio en las propiedades una vez que se cambia la funcionalidad del monómero en un recubrimiento dado.

Func	Poder de dilución	Reactividad	Flexibilidad	Resistencia al solvente
Mono	↑	↓	↑	↓
Di				
Tri				
Tetra				

Figura 7.- Efecto de la funcionalidad del monómero en un recubrimiento curado con luz UV

Los fotoiniciadores son compuestos reactivos encargados del inicio de la polimerización y entrecruzamiento. Existen otras sustancias llamadas aditivos, las cuales se agregan en pequeñas cantidades al recubrimiento para darles ciertas propiedades, tales como mejor apariencia superficial, mayor resistencia UV, entre otras.

Actualmente, la síntesis tradicional de monómeros acrilados de curado con luz UV, mono y multifuncionales, consiste en la esterificación o transesterificación homogénea o heterogénea catalizada entre alcoholes mono/poli funcionales y ácido acrílico/metacrílico o ésteres acrílicos correspondientes. Estas reacciones se llevan a cabo generalmente, en presencia de un disolvente apropiado para la

eliminación azeotrópica del subproducto H₂O o alcohol y en su caso combinaciones adecuadas de inhibidores de la polimerización^[8]

Sin embargo, en los últimos años se han implementado en diversas aplicaciones los compuestos activos llamados siliconas, especialmente en la ciencia de los materiales y en la tecnología de la química para ser aplicados como recubrimientos, adhesivos UV, impermeabilizantes, entre otros.

Estas aplicaciones radican en las ventajas que ofrecen las siliconas sobre los materiales tales como resistencia a intervalos amplios de temperatura (-60 a 250 °C), son químicamente inertes y poseen una excelente resistencia a la intemperie por mencionar algunos.^[6]

Se sabe que las propiedades de un material dependen no solamente de la estructura cristalina, defectos cristalinos del material sino también de la estructura química.^[9] Es por esto que se han desarrollado investigaciones en torno a la estructura química de monómeros de silicona funcionalizados.

Una opción con mayor potencial de desarrollo es la familia de siloxanos acrilados, ya que se funcionaliza con grupos acrilato, característicos de una polimerización UV por radicales libres y por otra parte se tiene compuestos organosilanos, que mezcla las propiedades de los silicatos con las propiedades de los polímeros de tipo orgánico.^[5] Esta combinación de propiedades puede convertirse en un eje importante y competitivo para la industria de los recubrimientos curados con luz UV.

En los estudios previos de síntesis los rendimientos son muy limitados, además de que el uso de columnas cromatográficas en el proceso de separación es muy costoso, por lo que no se han llevado a cabo evaluaciones sobre los efectos que tiene el monómero organosilano acrilado en los recubrimientos curados con luz UV.^[10, 11, 12, 13, 14]

El presente trabajo de investigación se estudió tres reacciones de acrilación de halosilanos para ser usados en recubrimientos curados con luz UV.

En el primer capítulo se presenta la información necesaria acerca de la química del silicio y las técnicas de caracterización para el desarrollo de este proyecto.

En el segundo capítulo se presenta la metodología de síntesis de tres monómeros organosilanos bifuncionales con diferente contenido de silicio. Para la metodología de síntesis, se realizó un diseño de experimentos (DOE), empleando un diseño factorial completo de dos niveles y dos factores. Los factores seleccionados fueron temperatura y tiempo de reacción. También se describe la metodología empleada para la separación de los monómeros sintetizados por extracción de disolventes, así como las técnicas de caracterización de los monómeros y de los barnices elaborados.

En el tercer capítulo se presenta los resultados del DOE y la caracterización e interpretación de los monómeros sintetizados. También se presenta los resultados de las caracterizaciones de cada monómero añadido a un recubrimiento comercial, para presentar en el capítulo 4 las conclusiones sobre el trabajo realizado.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar monómeros organosilanos acrilados para ser aplicados en un barniz curado con luz UV.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar tres metodologías de síntesis para tres monómeros organosilanos acrilados que permitan un rendimiento superior al reportado en la literatura.
- Sintetizar tres compuestos organosilanos acrilados a través de reacciones S_N2 de dehidrocloración.
- Establecer tres metodologías para la separación de los monómeros sintetizados en cada reacción.
- Caracterizar los monómeros sintetizados mediante las técnicas 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si - NMR, EM, FT-IR y TGA.
- Determinar la viscosidad, rugosidad, dureza, energía libre superficial, brillo especular (ASTM D523) y adhesión (ASTM D3359) en el barniz al sustituir el monómero contenido en un recubrimiento comercial por cada monómero organosilano acrilado sintetizado.

CAPÍTULO 1

Estado del Arte

ANTECEDENTES

1.1 Silicio

En la ciencia de materiales, uno de los sectores favorecidos por los avances de esta era es sin lugar a dudas el uso del silicio y sus compuestos. Su uso ha crecido rápidamente por las propiedades que ofrece este elemento, las cuales han sido aprovechadas en diversos campos de la ciencia y en la tecnología de la química como: lubricantes, adhesivos, impermeabilizantes; en sustitución de tejidos, prótesis e implantes, gomas, algunos tipos específicos de aislantes para materiales eléctricos, usos en la industria electrónica, médica, óptica, nuclear, espacial, farmacéutica, entre otros.

En el campo de la química y el desarrollo de nuevos materiales, se encuentran compuestos organosilanos funcionalizados, los cuales han sido tema de diversas investigaciones y desarrollos tecnológicos. La aplicación de estos compuestos es variada, sin embargo, uno de los campos con mayor potencial de desarrollo es el de los recubrimientos UV. ^[3]

1.2 Características generales

El silicio es un elemento con número atómico 14, masa atómica de 28.08 g/mol y se encuentra situado en el grupo IV de la Tabla Periódica. El silicio cristalino tiene una dureza de 7, punto de fusión de 1.411 °C, punto de ebullición de 2.355 °C y una densidad relativa de 2.33. ^[9]

Sus propiedades son intermedias entre las del carbono y el germanio. En forma cristalina es muy duro, poco soluble y presenta un brillo metálico y color grisáceo. Aunque es un elemento relativamente inerte y resiste la acción de la mayoría de los ácidos, este elemento reacciona con los halógenos y álcalis diluidos. ^[9]

Por ejemplo, los haluros de alquilo con alto punto de ebullición y haluros de arilo en fase líquida atacan al silicio, especialmente en la presencia de cobre, para formar halosilanos de alquilo o de arilo. (Figura 8)

Figura 8.- Esquema de reacción de silicio con halógenos

También se disuelve en bases como el hidróxido de sodio, formando silicato de sodio y gas de hidrógeno. (Figura 9)

Figura 9.- Esquema de reacción de silicio con álcalis

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre (27.7%). Este se encuentra siempre en combinación con oxígeno presentándose en óxidos de silicio o silicatos complejos.

Sin embargo, a pesar de la gran abundancia en la corteza terrestre, no existen fuentes naturales de compuestos con enlace Si-C, por lo que una parte de la sílice y silicatos obtenidos son procesados industrialmente y terminan siendo utilizados para el sector metalúrgico, productos químicos como silicatos solubles, siliconas, y al silicio como elemento puro.

Actualmente, y gracias a los años de investigación, se sabe los métodos de obtención del tetraclorosilano (SiCl_4), triclorosilano (SiCl_3H) y tetraetilsilano ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Si}$); los cuales son la base de compuestos para la síntesis de la mayoría de compuestos enlace Si-C, como por ejemplo siloxanos, órgano(oxy)silanos, hidrosilanos, etc. ^[15]

1.3 Propiedades físicas de compuestos organosilanos

El uso de silicio en la síntesis orgánica depende de tres factores principalmente:

- Fuerza de enlace
- Electronegatividad

Fuerza de enlace

La tabla 3 indica valores aproximados de energía de disociación del enlace de compuesto Si-X y C-X. ^[16-18]

Tabla 3.- Energía de disociación de enlace (D) y longitud de enlace (r) para compuestos Si-X y C-X

Enlace	Compuesto	D (kJ mol ⁻¹)	r (nm)	Enlace	D (kJ mol ⁻¹)	r (nm)
Si-C	Me ₄ Si	318	0.189	C-C	334	0.153
Si-H	Me ₃ SiH Cl ₃ SiH	339 378	0.148	C-H	420	0.109
Si-O	Me ₃ SiOMe (Me ₃ Si) ₂ O (H ₃ Si) ₂ O	531 812	0.163	C-O	340	0.141
Si-S	(H ₃ Si) ₂ S	293	0.214	C-S	313	0.180
Si-N	(Me ₃ Si) ₂ NH (H ₃ Si) ₃ N	320	0.174	C-N	335	0.147
Si-F	Me ₃ SiF H ₃ SiF	807	0.16	C-F	452	0.139
Si-Cl	Me ₃ SiCl H ₃ SiCl	471	0.205	C-Cl	335	0.178
Si-Br	Me ₃ SiBr H ₃ SiBr	403	0.221	C-Br	268	0.194
Si-I	Me ₃ SiI H ₃ SiI	322	0.244	C-I	213	0.214

Las energías mostradas en la tabla anterior son requeridas para provocar una ruptura homolítica.

En la tabla 3 se pueden observar ciertas generalidades en los comportamientos de estas moléculas; mostrando una energía mayor en los enlaces Si con O y F, que la energía de los mismos compuestos enlazados con átomos de carbono.

Electronegatividad

La electronegatividad relativa se ha establecido en varias escalas, muchas de ellas calculadas mediante métodos semi-empíricos. Los valores mostrados en la tabla 4 son derivados directamente de principios teóricos, usando el método FSGO*. [19]

Tabla 4.- Valores de electronegatividad relativa

H 2.79	B 1.84	C 2.35	N 3.16	O 3.52	F 4.0
	Al 1.40	Si 1.64	P 2.11	S 2.52	Cl 2.84
		Ge 1.69	As 1.99	Se 2.4	Br 2.52

Independientemente de la escala usada, el silicio parece ser más electropositivo que el carbono, como resultado existe una polarización fuerte en el enlace C-Si, provocando una tendencia a un ataque nucleofílico al átomo de silicio debido a la diferente densidad electrónica del silicio con respecto al carbono. En la Figura 10 se muestra un esquema del comportamiento electrofílico del átomo de silicio, en donde Nu: es una base de Lewis y X es un grupo saliente que ayuda a estabilizar mejor la carga negativa como el Cl⁻, el Br⁻ y el ión tosilato. (Figura 10)

*El método FSGO fue desarrollado como una versión mecano cuántico de la teoría de enlace de Lewis y es una de las técnicas más simples de estudio de la estructura electrónica molecular.

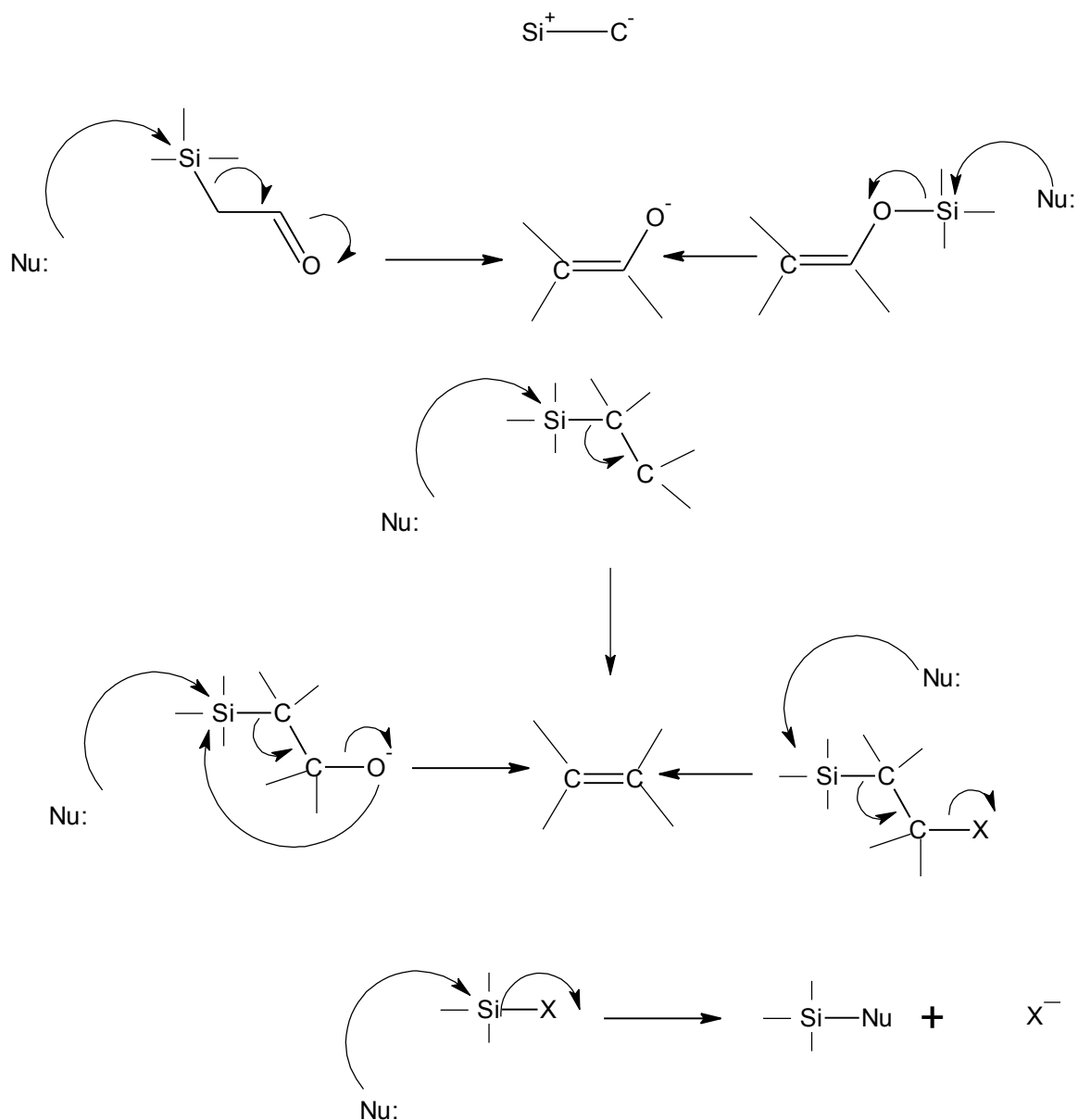


Figura 10.- Esquema de reacción del silicio

Por ejemplo, dado que la ruptura del enlace C-H ocurre bajo un rompimiento heterolítico ($\text{C}^- \text{H}^+$), de la misma forma sucede para el enlace C-Si ($\text{C}^- \text{Si}^+$), indicando que el comportamiento del enlace C-Si puede ser similar al enlace C-H.

Sin embargo, la reactividad del enlace C-Si es mayor hacia el oxígeno y halógenos, comparado con la reactividad del enlace C-H, mientras que este es más reactivo hacia carbono y nitrógeno.

1.4 Silicona

El nombre de “silicona” fue usado cuando en su momento se pensó en la analogía que podía tener la química de silicio con la química del carbono. La silicona cuya fórmula general R_2SiO , parecía corresponder al grupo funcional de la cetona R_2CO , sin embargo, a diferencia del enlace $C=O$ de la cetona, el enlace $Si=O$ es muy inestable, al menos a bajas temperaturas.

Sin embargo, el término “poliorganosiloxanos” es el nombre más preciso para estos compuestos en lugar de siliconas.

El prototipo de los polímeros lineales de silicona es el siguiente:



Donde R es un radical orgánico.

A diferencia de la mayoría de los polímeros orgánicos, los compuestos de silicona están constituidos por átomos de silicio y oxígeno en la cadena central y los grupos laterales pueden ser átomos de carbono como el isobutileno, estireno u otros.

La estructura de siloxano ($Si-O-Si$) lo hace químicamente diferente al compararlo con materiales poliméricos orgánicos típicos cuya cadena principal es de átomos de carbono químicamente enlazados.

Sus propiedades químicas se consideran intermedias entre polímeros orgánicos y silicatos. Estas se fundamentan principalmente en los ángulos de enlace y la estabilidad química del enlace $Si-O-Si$.

Los ángulos entre $C-Si-C$ (112°), $Si-O-Si$ (143°) y $O-Si-O$ (110°) y la longitud de los enlaces $Si-C$ (0.188 nm) y $Si-O$ (0.163 nm), permiten que las cadenas sean

flexibles y exista una rotación libre alrededor del eje Si-O, especialmente con pequeños sustituyentes como: átomos de silicio o metilos. Las pequeñas barreras en las rotaciones contribuyen a la baja temperatura de transición vítrea y a la alta permeabilidad de gases. ^[15]

Además, la hipótesis sobre la existencia de fuerzas intermoleculares débiles entre las cadenas de polisiloxano ayuda a explicar de forma parcial las características reológicas de fluidos de siliconas, así como los bajos puntos de fusión y ebullición. Sin embargo, sus propiedades pueden variar introduciendo radicales orgánicos a la molécula original que contiene al átomo de silicio. Por ejemplo, el grupo fenilo, provee mejores propiedades a baja temperatura; por otro lado, el grupo trifluoruro de propilo provee excelentes propiedades a la resistencia química.

La energía de enlace Si-O es 106.0 kcal/mol, la cual se considera alta, comparado con la energía de enlace de 84.9 kcal/mol y 81.2 kcal/mol, correspondiente al enlace C-C y C-O respectivamente. Esta diferencia de energías de enlace contribuye a una mayor estabilidad de los compuestos de silicio enlazados con oxígeno, presentando una mejor resistencia al calor, aislamiento eléctrico, estabilidad química, comparados con compuestos totalmente orgánicos. ^[15]

Las unidades de siloxanos se clasifican en mono-, di-, tri- y tetrafuncionales como se muestra en la tabla 5. Las moléculas sin funcionalidad tales como R_4Si no podrán ser usadas como unidades estructurales en polímeros, sin embargo, grupos estructurales tetra funcionales (SiO_4^{4-}) son ocasionalmente usados en la síntesis de polímeros organosiloxanos, debido a que es la unidad básica para la producción de siliconas.

Tabla 5.- Tipos de estructuras químicas de polisiloxanos

Unidad estructural de los poliorganosiloxanos			
Formula estructural	Composición	Funcionalidad	Símbolo
	R_3SiO_1	Mono-funcional	M
	R_2SiO_2	Bi-funcional	D
	R_1SiO_3	Tri-funcional	T
	SiO_4	Tetra-funcional	Q

1.5 Reacciones de siliconas

La funcionalización de siliconas a partir de compuestos $R_nSi(X)_{4-n}$, ha sido descrita por Kipping y Lloyd, los cuales enfatizan la importancia de preparación para potencializar el uso de siliconas en diversidad de aplicaciones encontradas hasta el momento. ^[20]

La figura 11 muestra una representación sobre rutas de síntesis, utilizando como materia prima, la familia de compuestos denominados halosilanos para obtener

compuestos como: organo-(oxy)-silanos, organo-H-silanos, organosilanos con enlace silicio-metal, organosilanoles, organosilanoatos, organosilamina, entre otros. [15]

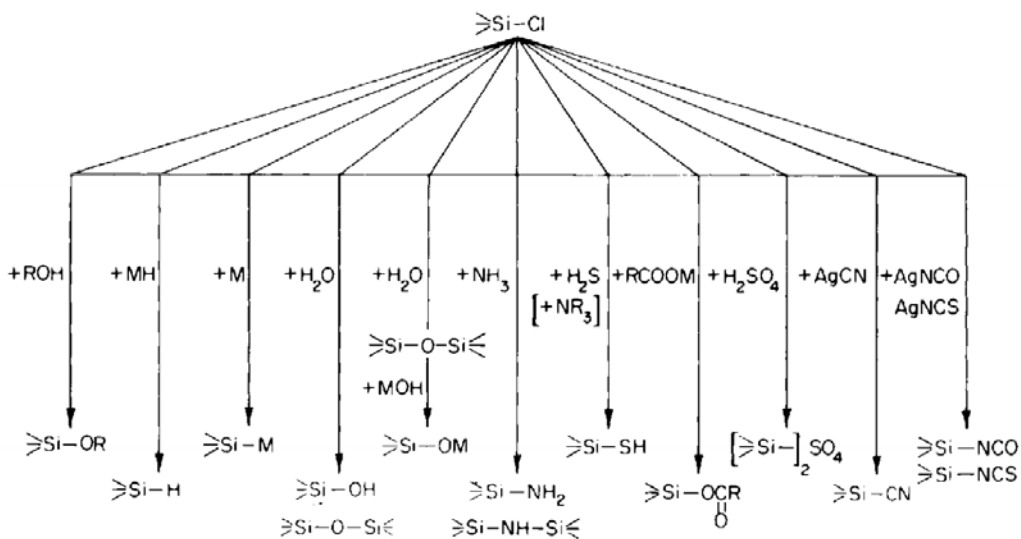


Figura 11.- Preparación de monómeros organosilanos $\text{R}_n\text{Si(X)}_{4-n}$

Sin embargo, también se puede funcionalizar a través de los agentes de Grignard con clorosilanos SiCl_4 , los cuales son hidrolizados. Los agentes reactivos de Grignard son compuestos organometálicos del tipo R-Mg-X , donde R es un grupo orgánico (alquílico o arílico) y X es un haluro. Estos agentes son importantes en la formación de los enlaces C-Si. (Figura 12)

Esta ruta de síntesis ha sido reportada anteriormente por Thomas et al. [27] en las cuales se lleva a cabo sustituciones en los enlaces Si-R-X. [27]

Figura 12.- Síntesis de trimetilalilsililo partir de RX. Reactivo de Grignard

Sin embargo, los rendimientos y aplicaciones en general son muy limitados.^[28] El uso de siloxanos y compuestos β -halogenados no es recomendable por la sensibilidad de ruptura del enlace Si-C.

Otra posibilidad de funcionalización es a partir de los hidroxisilanos $\text{Si-Me}_2(\text{OH})_2$. En esta ruta, se eliminan moléculas de H_2O para formar cadenas de siloxanos. Algunos agentes reticulantes son $\text{Si-Me}(\text{Cl}_3)$ o $\text{Si}(\text{Cl})_4$. Las siliconas pueden tomar la forma de polímeros lineales o cíclicos, conservando la forma $(\text{SiMe}_2\text{O})_n$, donde Si y O se alternan en la cadena principal.^[23]

1.5.1 Síntesis de compuestos organosilanos acrilados

Los compuestos organosilanos tienen como fórmula general $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ ($n=1$, $n=2$ o $n=3$). Las rutas principales de obtención son a través de compuestos órgano-halosilanos, que son sustituidos por compuestos con grupos funcionales de alcoholes o en su caso sales metálicas. (Figura 13)

Figura 13.- Síntesis de un organosilano acrilado a partir de a) alcohol y b) sales metálicas

La primera ruta de obtención (Figura 13 a), consiste en llevar a cabo sustituciones a través de un nucleófilo débil.

La segunda ruta (Figura 13 b), es a través de sales metálicas del acrilato.^[10, 23]

En estas reacciones de síntesis existe preferencia en el uso de halosilanos con yodo, cloro o bromo por la mayor reactividad presentada en estos grupos, además de ayudar a estabilizar mejor la carga negativa, originando una menor energía de transición en reacciones $\text{S}_{\text{N}}2$.^[23, 25]

Estas rutas de obtención de compuestos organosilanos acrilados pueden ser mejoradas. Tomando en cuenta estas posibles rutas de síntesis, la más viable es aquella que se lleva a cabo a través de sustituciones del halosilano con un alcohol (Figura 13 a), por la mayor rentabilidad que ofrece en cuanto a costos de adquisición y baja peligrosidad en el manejo de los reactivos, comparado con la segunda ruta (Figura 13 b), en la que se requieren condiciones de temperatura y humedad controladas para evitar la descomposición de la sal metálica. ^[10, 23]

La primera reacción es de sustitución nucleofílica de orden 2 (S_N2). Tiene lugar en un solo paso (concertada), en el que el nucleófilo débil cede un par de electrones para formar un nuevo enlace con el átomo de silicio, que se comporta como electrófilo, ya que va unido a un halógeno fuertemente electronegativo.

El estado de transición es el estado de máxima energía en que el silicio posee orbitales “d” vacíos y soporta hasta 12 electrones en su capa de valencia. (Figura 14)

Figura 14.- Reacción de sustitución nucleofílica bimolecular

Sin embargo, se vuelve inestable el compuesto y el enlace Si-X comienza a romperse, por lo que el nucleófilo termina reemplazando al grupo saliente que es el ión haluro de un átomo de silicio.

Por otra parte, la dualidad de la estereoquímica en las reacciones S_N2 (Figura 15), es explicada por la interacción de los orbitales frontera HOMO-LUMO entre el átomo de silicio y el nucleófilo entrante (X), favoreciendo una retención o inversión en su estereoquímica dependiendo de la fuerza del nucleófilo entrante (X).

Figura 15.- Estereoquímica del silicio en reacciones S_N2

Por otra parte, si se compara la reactividad de diferentes halosilanos, ésta dependerá del halógeno en cuestión, teniendo el siguiente orden:

La ruptura del enlace entre el silicio y el halógeno con H_2O , alcoholes, aminas y nucleófilos similares es reversible. En la figura 16 se observa una reacción de hidrólisis, del clortrietilsililo produciendo trietilsilanol; por otro lado, la exposición del trietilsilanol con ácido clorhídrico concentrado da cloro trietiletilsililo.

Figura 16.- Reacción de hidrólisis de clortrietilsilano

Aplicaciones

El enlace de silicio-oxígeno presentado en compuestos organosilanos acilados es similar a los silicatos encontrados en estructuras inorgánicas minerales tales como cuarzo, vidrio y arena; por lo tanto, exhibe excelentes propiedades a altas temperaturas.

Las propiedades de la silicona son alta permeabilidad a los gases, baja tensión superficial, permeabilidad al vapor de agua, permeabilidad al gas, alta difusión, alta capacidad de humectación, incapacidad de reaccionar químicamente, entre otros.

En siliconas comerciales los grupos radicales “R” de la cadena principal Si-O son metilos, alquilos, fluoroalquilos, fenilos, vinilos y otros con diversos fines específicos.

Por la diversidad de estructuras de las siliconas (polímeros lineales, ramificados o entrecruzados), éstas se encuentran en diferentes presentaciones: fluidos, resinas, monómeros y elastómeros, como se describe en la Tabla 6.

Tabla 6.- Aplicaciones y presentaciones de las siliconas

Presentación	Aplicaciones
Fluidos	Aditivos plásticos, fluidos hidráulicos, agentes de liberación, antiespumantes, medios dieléctricos, repelentes de H ₂ O, surfactantes, grasas, coagulantes, tratamientos de partículas, fibras, cosméticos, aditivos para fines de salud, lubricantes, materiales pulimentados, etc.
Resinas	Barnices UV, pinturas, componentes de moldeado, encapsulados, recubrimientos para conexiones, junta, espumas, moldeado de partes, aislantes eléctricos, laminados, adhesivos, etc.
Elastómeros	Aislantes, juntas, espumas, encapsulados, sellante de acristalamientos, implantes médicos, dispositivos quirúrgicos, tubos y mangueras, aislantes de cable, gomas resistentes a combustibles, etc.

1.6 Siliconas en recubrimientos UV

Las siliconas fueron introducidas al mercado en 1987 por Th. Goldschmidt AG.^[25]

Se clasifican de acuerdo a su estructura química, teniendo grupos siloxanos en la parte central de la cadena, con radicales de grupos orgánicos laterales.^[20]

a) Lineal

b) Resinas

c) Cíclicas

d) Elastómeros

Existen otras variaciones de compuestos de silicona descritas por Keller (1990)^[26], quién describe un procedimiento de síntesis en dos pasos para los elastómeros polisiloxanos que se foto-entrecruzan. La reacción de entrecruzamiento se lleva a cabo por radiación UV en la cadena lineal del polisiloxano en un estado vítreo. Su uso es referido hacia la industria microelectrónica y optoelectrónica para la producción de películas orgánicas delgadas.

Las características de las siliconas curadas con luz UV son baja volatilidad, baja tensión superficial, baja fuerza de cohesión en la superficie, bajas temperaturas de transición vítrea, alta permeabilidad a los gases, buenas propiedades dieléctricas, resistencia al calor y al medio ambiente.

Para lograr estas características se requiere de la funcionalización de los siloxanos con grupos que sean susceptibles a la radiación UV, como lo son:

- a) olefinas-mercaptanos
- b) epóxicos
- c) acrílicos

Los radicales libres son especies reactivas los cuales son intermediarios en las reacciones de mercaptanos-olefinas y acrílicos. En el caso de reacciones con compuestos epóxicos, conlleva una apertura de cadena, generando sales catiónicas.

Siliconas olefinas-mercaptanos

Novedosos sistemas de reacción han sido estudiados por Shinetsu Chemical Industry Co. (1989) ^[27], los cuales involucran compuestos de mercaptanos con olefinas entrecruzados con siliconas modificadas, donde casi el 100% de grupos mercaptanos reaccionan rápidamente. Sin embargo, estos sistemas tienen las desventajas de mal olor, baja estabilidad térmica e inhibición de la reacción causada por el oxígeno.

Compuestos poli-organosiloxanos, han sido reportados por Shinetsu Chemical Industry Co. (1989) ^[27] para la formación de recubrimientos en fibras ópticas, mangueras de vidrio, y en adhesivos en lentes de vidrio, exhibiendo resistencia a la luz visible y radiación UV. Estos compuestos comprenden un polisiloxano que contiene tanto grupos vinílicos como grupos mercaptanos, iniciando la reacción a través de un fotoiniciador y un co-iniciador fotoquímico.

Siliconas epóxicas

Los sistemas de curado catiónico han sido descritos por Rhone-Poulenc Chimie (1990) ^[27], quien describe el mecanismo a través de compuestos fotosensibles para la generación de un protón o ácido de Lewis que reaccione con grupos epóxicos enlazados a los grupos siloxanos, en donde el fotocatalizador reacciona con la luz UV y desprende un protón (ácido de Lewis). Ese protón reacciona con el grupo epóxico de la silicona, y forma una red reticulada que “seca” el recubrimiento. Esta reacción continúa hasta que se consumen todos los grupos epóxicos disponibles o se neutralizan los protones ácidos.

General Electric Co. (1991) ^[29, 30] ha llevado a cabo muchas investigaciones en esta área, reportando siliconas epóxicas funcionalizadas curables por luz UV y polímeros de silicona auto-sensibles a la radiación UV.

Por otro lado, Eckberg et. al (1989) ^[31] han desarrollado siliconas epóxicas que curan instantáneamente con luz UV y aire, pero la adhesión es deficiente.

Siliconas acrílicas

Muller y Timpe (1989) ^[32] han llevado a cabo investigaciones sobre el entrecruzamiento con luz UV de siliconas funcionalizadas.

Este proceso describe el curado a través de grupos acrilatos como puntos de reticulación que reaccionan con la luz ultravioleta (UV). Estos materiales se curan por una reacción de adición de radicales libres a través de enlaces dobles.

Lawson (1993) ^[33] ha puntualizado las ventajas de los compuestos acrílicos a base de silicona en la protección de fibras ópticas. Esta aplicación requiere de las bondades de estos compuestos como la flexibilidad, especialmente a bajas temperaturas. Se ha reportado la síntesis de estos compuestos con altos índices de refracción para su aplicación en fibras ópticas. ^[34]

También han sido sintetizados por Dow Corning Corp. (1989) ^[35] y se han encontrado aplicaciones entre las que destacan estabilidad térmica y la alta resistencia a la intemperie.

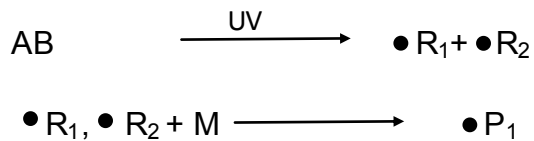
1.6.1 Sistema de curado con luz UV por radicales libres

El entrecruzamiento de recubrimientos de silicona ^[36] ha sido descrito anteriormente y su mecanismo ha sido investigado durante años. El mecanismo de polimerización vía radicales libres, principalmente presenta las siguientes etapas:

- 1 Iniciación**
- 2 Propagación de la cadena**
- 3 Terminación**

1 Etapa de iniciación

En la etapa de iniciación, la rapidez depende del rendimiento del radical por fotón absorbido, y el número absorbido de fotones por segundo en una unidad de volumen.



Rapidez de iniciación

$$v_i = \Phi_i I_a$$

Donde:

AB= fotoiniciador

M= monómero

R_n = radicales libres

$\bullet\text{P}_n$ = radicales poliméricos

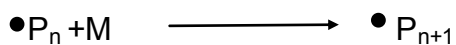
v_i = rapidez de iniciación

I_a = unidad de volumen

Φ_i = fotón absorbido

2 Etapa de propagación

En la etapa de propagación, se consume el monómero y la rapidez de propagación depende de la concentración de las siguientes especies; el monómero y los radicales poliméricos.



Rapidez de propagación:

$$v_p = k_p [\bullet P_n] [M]$$

Donde:

M= monómero

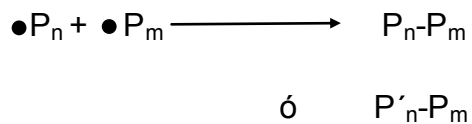
$\bullet P_n$ = radicales poliméricos

v_p = rapidez de propagación

k_p = constante de rapidez en la etapa de propagación

3 Etapa de terminación

La etapa de terminación ocurre por la combinación de cadenas o desproporción de diferentes radicales poliméricos.



La rapidez de terminación es proporcional a la concentración de los radicales poliméricos, ajustado con la constante de proporcionalidad de la etapa de terminación.

$$v_t = k_t [\bullet P_n]^2$$

Si relacionamos las dos constantes (k_p y k_t), la rapidez de propagación queda representada bajo la siguiente ecuación:

$$v_p = k_p / (k_t)^{1/2} [M] (\Phi_i I_a)^{1/2}$$

Donde:

M= monómero

v_t = rapidez de terminación

$\bullet P_n$ = radicales poliméricos

k_t = constante de rapidez en la etapa de terminación

Otra posibilidad para la terminación de la polimerización es por transferencia de cadena y reacciones de polimerización usando inhibidores. ^[36]

Las condicionantes en el uso de las ecuaciones de la rapidez de polimerización son las siguientes:

- 1 La luz usada debe ser monocromática y deber ser absorbida exclusivamente por el fotoiniciador.
- 2 La absorción del fotón es pequeña y homogénea en el volumen irradiado.
- 3 A medida que avanza la polimerización, se obtiene una concentración de radicales estacionaria.
- 4 Todos los radicales poliméricos exhiben la misma reactividad en la etapa de propagación y terminación.

1.7 Técnicas de caracterización de los compuestos organosilanos acrilados

Las caracterizaciones de los compuestos sintetizados se realizaron a través de las siguientes técnicas:

1.7.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier es una técnica que sirve para medir cualitativamente y cuantitativamente el comportamiento de los grupos funcionales (bandas estructurales) de muestras sólidas, líquidas y gaseosas, donde el espectro infrarrojo comprende la región lejana, media y cercana, donde la región media abarca de los 4000 a los 400 cm^{-1} que es la zona de interés, ya que es la zona donde se encuentran compuestos orgánicos.

Existen dos tipos fundamentales de vibración molecular: la de alargamiento y la de flexión. Una vibración de alargamiento es un movimiento rítmico (simétrico o asimétrico) a lo largo del eje del enlace de tal forma que la distancia interatómica aumenta o se reduce. La vibración de flexión también llamada movimiento de tijera puede consistir de un cambio en el ángulo de enlace entre enlaces con un átomo común o del movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula sin movimiento entre los átomos en el grupo.

Por ejemplo, un enlace O-H, absorbe energía a unos 3800-3000 cm^{-1} (3.0 μm); una radiación con esta longitud de onda, produce un aumento en las vibraciones de alargamiento del enlace O-H.

Este mismo enlace absorbe también a 1250 cm^{-1} (8.0 μm), fenómeno relacionado con un aumento en las vibraciones de flexión (Figura 17).

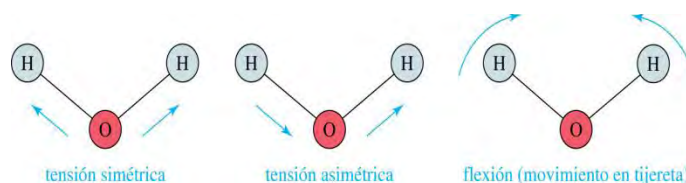


Figura 17.- Modos de vibración de alargamiento y flexión

Los análisis FTIR se realizaron en un espectrofotómetro NICOLET modelo MAGNA 560 en el infrarrojo medio (4000-400 cm^{-1}), con resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras fueron analizadas en líquido en donde se corrieron los espectros a temperatura ambiente.

1.7.2 Resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C , ^{29}Si -NMR)

La Resonancia magnética nuclear es una espectroscopia de absorción que sirve para el desarrollo estructural de compuestos a través del estudio del comportamiento de los núcleos atómicos con spin diferente de cero bajo la influencia de un campo magnético externo.

Los núcleos analizados en los compuestos orgánicos obtenidos fueron el protón (^1H), carbono (^{13}C) y silicio (^{29}Si). Los espectros de NMR se obtuvieron con un equipo marca Varian de 7.2 T Marca Varian Modelo Unity Inova con una sonda Broad Band Switchable de dos canales de radiofrecuencia ($^1\text{H}/^{19}\text{F}$) ($^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$) y una sonda autoswitchable de dos canales de radiofrecuencia ($^1\text{H}/^{19}\text{F}$) ($^{13}\text{C}/^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$). Se utilizó cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna debido a que es una sustancia inerte, con alta estabilidad química, alta volatilidad y un tiempo de relajación corto.

En ^{13}C -NMR la señal correspondiente al CDCl_3 aparece en todos los espectros como un triplete con un desplazamiento químico de (δ) 77.3. Esta señal sirvió de referencia para los espectros llevados a cabo con el CDCl_3 .

En ^{29}Si -NMR se muestra una señal a -110 ppm correspondiente al fondo del vidrio y cuarzo en la sonda. Esta señal sirvió de referencia para la interpretación de los espectros obtenidos.

Los desplazamientos químicos se encuentran en partes por millón. La multiplicidad de las señales se abrevia de la siguiente forma: señal simple (s), doble (d), triple (t), cuádruple (c) y múltiple (m).

Para la interpretación y análisis de ^1H -NMR, cualquier átomo que por razones conformacionales se ubique en la zona de protección tiende a desplazarse a

campo alto que en este caso es el metileno en el espectro RMN, mientras que los átomos que se ubican en la zona de desprotección aparecerán a campo bajo.

Por ejemplo, en la figura 18 se muestra el metanol, dónde el átomo de oxígeno retira densidad electrónica del entorno electrónico que rodea al protón del grupo hidroxilo, quedando este átomo de hidrógeno menos protegido que los protones del grupo metilo. La consecuencia es que el protón del grupo hidroxilo resuena a un campo magnético menor que los protones del grupo metilo.

Figura 18.- Efecto de apantallamiento en $^1\text{H-NMR}$ sobre el metanol

En los espectros de $^{13}\text{C-NMR}$ no se aprecia la multiplicidad de los carbonos, debido a que es muy poco probable la existencia del isótopo ^{13}C en los carbonos adyacentes, por lo que acoplamiento $^{13}\text{C-}^{13}\text{C}$ no se observan en los espectros $^{13}\text{C-NMR}$.

Cabe mencionar que el núcleo ^{13}C tiene capacidad de tener una mayor variedad en los estados de hibridación (enlace, distribución electrónica) con respecto al núcleo ^1H , sin embargo, en la hibridación de ambos, los cambios en la densidad electrónica afectan más al ^{13}C que al ^1H , por lo que en los espectros de $^{13}\text{C-NMR}$, la escala se extiende alrededor de 250 ppm.

El análisis estructural a través $^{29}\text{Si-NMR}$, se usó como complemento con las demás espectroscopías para la elucidación estructural molecular.

Aunque el carbono y el silicio pertenecen al mismo grupo en el sistema periódico de los elementos, su química es diferente (tiempos de relajación etc.), por lo que el intervalo en núcleo ^{29}Si va desde 200 a -200 ppm.

Grupo Neso (N)

Grupos

Terminales-(M) Medios-(D) Tri funcionales-(T) Tetra funcionales-(Q)

Figura 19.- Esquema general de un polisiloxano con la abreviación común del no. de unidades en NMR

Los corrimientos químicos del silicio fueron determinados a través de los elementos enlazados a este átomo. Existen factores tales como tensión en anillos y número de valencia que se recomienda tomar en cuenta para la interpretación.

La longitud de la cadena de siloxano, la posición y la funcionalidad, es un factor importante para el análisis de desplazamientos químicos en el espectro. (Figura 19)

1.7.3 Espectrometría de masas (EM-IE)

La espectrometría de masas es una técnica analítica de gran potencial que permite elucidar estructuras químicas, la cual se basa en la medición de la relación masa/carga de especies moleculares.

Las determinaciones requieren de la generación de especies cargadas eléctricamente, las cuales fueron generadas a través de ionización por impacto electrónico. El impacto de los electrones sobre las moléculas puede dar lugar a la

generación de un ion positivo o bien a una ruptura en fragmentos más pequeños, a su vez cargados positivamente. Sin embargo, esta técnica se empleó para la determinación del ion molecular, en donde se conoció el peso molecular exacto de la molécula.

En el presente trabajo se empleó un espectrómetro de masas, marca Joel, SX 102 A.

1.7.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide el cambio de masa de una muestra mientras es sometido a un programa de temperatura controlado en una atmósfera definida. En los análisis TGA se estudió la estabilidad térmica, además de los perfiles de degradación de los monómeros sintetizados. Se llevó a cabo usando un instrumento Mettler Toledo 1/1100 TGA/DSC. El peso de la muestra utilizada fue de 5 mg, y las muestras se calentaron a partir de 25 a 600 °C a una velocidad constante de 10 °C*min⁻¹ en el aire.

1.8 Técnicas de caracterización de los recubrimientos curados con luz UV

Los recubrimientos curados con luz UV, se caracterizaron a través de parámetros tales como adherencia, viscosidad, espesor de mono capa, humectación, brillo, rugosidad y dureza.

1.8.1 Adhesión

La evaluación de la adhesión tiene la finalidad de medir la fuerza necesaria para retirar un recubrimiento del sustrato.

En la prueba de adhesión se aplicó la norma ASTM D 3359 “Método para determinar la adhesión con cinta adhesiva”.

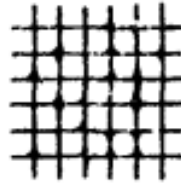
Este método cualitativo consiste en hacer un corte enrejado en el recubrimiento, cortando hasta la base del sustrato. Una vez realizados los cortes se coloca una tira de cinta adhesiva transparente sobre la superficie y se remueve en

contrasentido para examinar el grado de adherencia a través de la inspección visual del área de la cuadrícula y siguiendo la siguiente escala (Figura 20):

Clasificación Superficie de corte transversal una vez realizada la prueba.

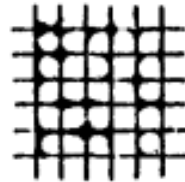
5B

Ninguno de los cuadros ha sido removido



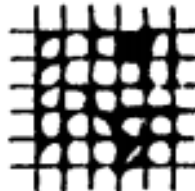
4B

5 % de los cuadros han sido removidos



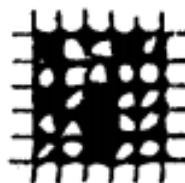
3B

5 % y el 15 % de los cuadros han sido removidos



2B

15 % y el 35 % de los cuadros han sido removidos



1B

35 % y el 65 % de los cuadros han sido removidos

0B

Desprendimiento mayor al 65 % de los cuadros

Figura 20.- Escala para evaluar el grado de adherencia de los recubrimientos

1.8.2 Viscosidad

La viscosidad es un parámetro importante ya que, dependiendo de la aplicación del recubrimiento, se especifica la reología del mismo. Las diferencias de viscosidad pueden ser indicativas de los diferentes recubrimientos, que pueden manifestarse en propiedades tales como nivelación, dureza, flexibilidad, entre otros.

Se determinó la viscosidad de los monómeros (OS-1, OS-2 y OS-3), además de los recubrimientos curados con luz UV (UV-M-OS-1, UV-M-OS-2,

UV-M-OS-3) a través de un viscosímetro Brookfield CAP 2000+ a una temperatura constante de 25 °C. (Figura 21)



Figura 21.- Viscosímetro empleado en los recubrimientos UV

En el viscosímetro CAP 2000+ la selección de la velocidad de rotación varía desde 5 a 1000 RPM. Los rangos de medición de viscosidad dependen del cabezal en forma de cono y de la velocidad de rotación (velocidad de cizallamiento). La viscosidad se visualizó selectivamente en unidades de cP.

1.8.3 Perfilometría

La técnica de perfilometría consiste en un barrido lineal realizado por una aguja que mantiene constante la fuerza sobre la superficie de la película, de esta manera mide la diferencia en el desplazamiento vertical que se produce entre el sustrato con la película y la zona de recubrimiento.

Las mediciones de perfilometría se realizaron sobre el escalón que deja una marca realizada con una navaja en el sustrato de vidrio después del depósito.

Dicho escalón permitió determinar el espesor promedio de la película. El perfilómetro empleado fue un Dektak 150 fabricado por Veeco Instruments Inc, con una resolución vertical de 5 Å. (Figura 22).



Figura 22.- Perfilómetro utilizado para medir los espesores de los recubrimientos

1.8.4 Energía libre superficial en sólidos

La energía libre superficial en sólidos es indicativa de propiedades tales como deslizamiento, formación de cráteres, formación de espuma y adherencia.

Las mediciones de ángulos de contacto es un método fiable para caracterizar la interacción entre un líquido y una superficie. Este parámetro cuantificó las interacciones del recubrimiento curados con luz UV y líquidos con tensión superficial conocida. (Figura 23)



Figura 23.- Esquema SFE

La ecuación de Young que se muestra a continuación describe las interacciones entre las fuerzas de adhesión y cohesión. A partir de esta ecuación se puede determinar la energía libre superficial por unidad de área.

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l * \cos \theta$$

En esta ecuación se observa una relación entre la energía libre superficial del sustrato (σ_s), el ángulo de contacto (θ), la tensión superficial del líquido (σ_l) y la tensión interfacial entre líquido-sólido (σ_{sl}).

La determinación de los ángulos de contacto correspondientes a las diferentes películas citadas en este trabajo, se realizaron a través de un analizador de ángulos de contacto (Figura 24).

La temperatura y la humedad relativa fueron 23 ± 1.5 °C y 55 ± 5 %, respectivamente, usando tres líquidos diferentes los cuales fueron agua destilada, formamida y diyodometano.

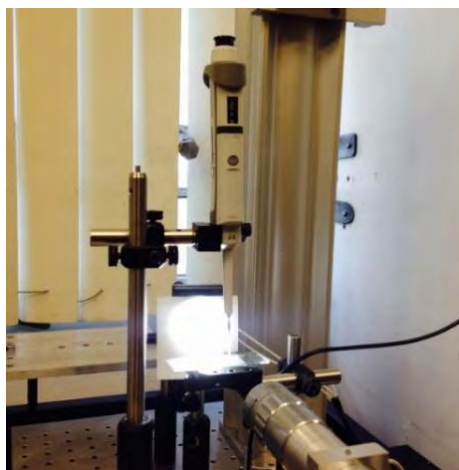


Figura 24.- Equipo utilizado para medir los ángulos de contacto

Cada dato de ángulo de contacto determinado es el resultado del promedio de 10 medidas de ángulos de contacto estáticos medidos tanto en la zona derecha como izquierda de la gota formada sobre la superficie de la película en estudio y las imágenes fueron analizadas con el software ImageJ.

El método empleado para determinar las interacciones de las fases individuales que fueron responsables de producir la energía libre de superficie, fue el descrito por el autor Van Oss et al. (2007) ^[37]

La energía libre superficial se calculó a partir de los ángulos de contacto, usando las siguientes ecuaciones:

$$\gamma_{LV1} * (1 + \cos \theta_1) = 2(\gamma_S^{LW} * \gamma_{LV1}^{LW})^{0.5} + (\gamma_S^+ * \gamma_{LV1}^-)^{0.5} + (\gamma_S^- * \gamma_{LV1}^+)^{0.5}$$

$$\gamma_{LV2} * (1 + \cos \theta_2) = 2(\gamma_S^{LW} * \gamma_{LV2}^{LW})^{0.5} + (\gamma_S^+ * \gamma_{LV2}^-)^{0.5} + (\gamma_S^- * \gamma_{LV2}^+)^{0.5}$$

$$\gamma_{LV3} * (1 + \cos \theta_3) = 2(\gamma_S^{LW} * \gamma_{LV3}^{LW})^{0.5} + (\gamma_S^+ * \gamma_{LV3}^-)^{0.5} + (\gamma_S^- * \gamma_{LV3}^+)^{0.5}$$

$$\gamma = \gamma_S^{LW} * \gamma_S^{AB} = \gamma_S^{LW} + (\gamma_S^+ * \gamma_S^-)$$

En donde LW corresponde a las interacciones Lifshitz-van der Waals, AB son las interacciones ácido base, γ representa la energía superficial incluyendo las interacciones Lifshitz-van der Waals (γ_S^{LW}) y las interacciones ácido base (γ_S^{AB}). γ_S^+ y γ_S^- son parámetros correspondientes al ácido y base de Lewis.

γ_{LV1} , representa la tensión superficial del líquido en equilibrio con su propio vapor. Los subíndices 1, 2, 3 corresponden a los 3 líquidos diferentes empleados.

Por último, los valores correspondientes a γ_{LV}^{LW} , γ_{LV}^+ , γ_{LV}^- y γ_{LV} son mostrados en la tabla 7 para la determinación de la energía libre superficial.

Tabla 7.- Constantes de los líquidos de ensayo utilizados en la prueba SFE

Parámetros	Líquido (mN/m)		
	Diyodometano CH ₂ I ₂	Formamida HCONH ₂	Agua destilada H ₂ O
Tensión superficial (γ)	50.80	58.00	72.80
E. dispersa (γ^{LW})	50.80	39.00	21.80
Polar (γ^{AB})	0	19.00	51.00
Acido (γ^+)	0	2.28	25.50
Base (γ^-)	0	39.60	25.50

1.8.5 Brillo

El brillo es la propiedad de una superficie que hace que se refleje la luz; un alto brillo es a menudo una característica estética deseable de los recubrimientos. Las mediciones se hicieron con base a la norma ASTM D 523 “Método de prueba para la medición del brillo especular”.

En la Figura 25 se muestra el brillómetro marca NOVO-GLOSS LITE con geometría



20°/60° empleado para la medición de brillo especular.

Figura 25.- Equipo empleado para la medición de brillo en los recubrimientos

Se promediaron tres lecturas tomadas en un área de 75 x 150 mm del recubrimiento.

Para poder diferenciar el grado de brillo en la superficie del recubrimiento, la norma AST D 523 define 3 intervalos de brillo diferentes dependiendo la geometría empleada. (Tabla 8)

Tabla 8.- Grado de brillo y clasificación

Grado de brillo	UB
Brillo medio	10 a 70
Brillo alto	>70
Brillo mate	<10

1.8.6 Técnica de nanoindentación - dureza y rugosidad

La nanoindentación es un método de medición de propiedades mecánicas de pequeños volúmenes de material usando una técnica de indentación instrumentada. El principio de esta técnica consiste en aplicar una carga con una punta de diamante sobre una superficie para provocar una deformación local.

A través de esta técnica se pueden medir propiedades como: modulo elástico, dureza, resistencia a la fractura, fluencia y propiedades dinámicas tales como el modulo reducido y el de almacenamiento, sin embargo, en esta investigación se empleó para determinar la dureza de recubrimientos UV, aplicados en un sustrato de vidrio.

Las pruebas de nanoindentación se llevaron a cabo en un nanoindentador TI 750 Nanomechanical Test System marca Hysitron, con el uso de una punta Berkovich calibrada con una muestra estandarizada de sílice fundida. (Figura 26)

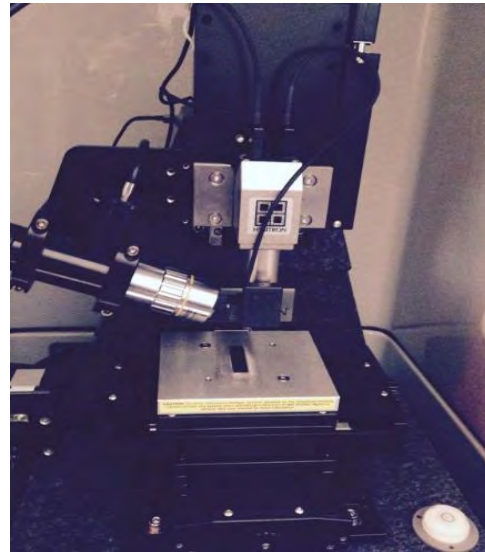


Figura 26.- Nanoindentador utilizado para medir la dureza y rugosidad de los recubrimientos

Para la determinación de la dureza, se decidió el uso de control fuerza. La penetración fue inferior a 10% del espesor del recubrimiento para la obtención de la dureza del recubrimiento, libre de interacción con el sustrato [38].

Estudios recientes han demostrado que este porcentaje de penetración no es lo bastante riguroso para un recubrimiento duro en un sustrato muy suave, sin embargo, lo es para un recubrimiento suave en un sustrato duro. [38, 39, 40]

En las pruebas de perfilometría, se determinó que la penetración en la película fuera de 100 nm a 600 nm por lo que se controló la profundidad de penetración en el nanoindentador.

Se utilizó una función de carga triangular con 25 s para cargar, 25 s para descargar, realizando 225 indentaciones y sin tiempo de permanencia. [67,68] (Figura 27)

Figura 27.- Función de carga utilizada en las pruebas de dureza

La rugosidad (Ra) se determinó a partir del análisis de 5 imágenes de la topografía de la película obtenidas por SPM. Las imágenes se obtuvieron haciendo un barrido de la superficie ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) utilizando el mismo equipo TI 750 Nanomechanical Test System marca Hysitron una punta de Berkovich a una penetración de 400 nm y a una velocidad de 25 $\mu\text{m/s}$.

CAPÍTULO 2

Desarrollo Experimental

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de siloxanos acrilados bifuncionales

Reactivos y Materiales

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron los siguientes:

- Reactor 3 bocas de 250 mL (24/40)
- 2-HEA (Aldrich)
- Dimetildiclorosilano (Aldrich)
- 1,3-Dicloro-1,1,3,3-tetrametildisiloxano (Aldrich)
- 1,7-Dicloro-octametiltetrasiloxano (Aldrich)
- TEA (Aldrich)
- AcEt
- n-HEX
- THF
- AcN
- H₂O
- Agitador magnético
- Termómetro de mercurio (-20 °C-150 °C)
- Parrilla de agitación
- Sistema de enfriamiento (hielo/sal)
- Embudo de adición de 100 mL (24/40)
- Sistema de inyección de N₂

A continuación, se describe la síntesis de tres monómeros organosilanos acrilados a partir de compuestos halosilanos a través de una reacción de sustitución nucleofílica S_N2.

En la figura 28 se muestra la estructura química con el segmento principal de la cadena, además se nombra en la tabla 9, los compuestos químicos sintetizados en esta investigación.

Figura 28.- Estructura química de compuestos sintetizados

Tabla 9.- Nombre químico de compuestos sintetizados

n	Nombre del monómero	Nombre químico
0	OS-1	Bis-(acriloil-oxi-etil)-dimetilsililo
1	OS-2	α,β -Bis-(acriloil-oxi-etil)-tetrametil-disiloxano
3	OS-3	α,δ -Bis-(acriloil-oxi-etil)-octametil-tetrasiloxano

Procedimiento de la síntesis de monómeros organosilanos acrilados

Para sintetizar los monómeros organosilanos acrilados con un rendimiento superior al de la literatura [10, 11, 12, 13], se inició por mostrar reproducibilidad del arreglo del sistema de reacción, así como la metodología de reacción descrita por diversos autores, entre ellos S. Wang et. al (2013). Esta metodología se fundamentó en llevar a cabo una reacción (S_N2) de dehidrocloración con sistema de reacción, como se muestra en la Figura 29.

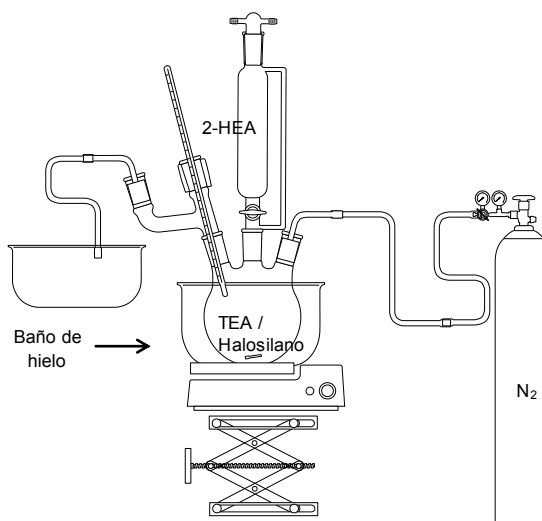


Figura 29.- Esquema del reactor para la síntesis de compuestos organosilanos bifuncionales

Una vez montado el sistema de reacción, se pesó la cantidad de 2.60 gr (0.02 mol) de dimetildiclorosilano, 4.048 gr (0.04 mol) de TEA, 60 mL de THF y se vertió en un matraz sumergido en un baño frío. (Proporción: 1 kg de hielo para ~0 °C). 4.64 gr (0.04 mol) de 2-HEA fue disuelto en 40 mL de THF y se añadió en un embudo de adición. Enseguida se dosificó lentamente el 2-HEA a 1 mL/min, manteniendo la mezcla agitada durante un tiempo de 3 horas.

Se realizó un método de detección de reactivos y productos no reportado, a través de un HPLC con un detector de PDA, utilizando un sistema de cromatografía fase inversa, con fase estacionaria de partículas de sílica químicamente modificadas con hidrocarburos saturados, insaturados o aromáticos de diferentes tipos.

Este método se inició, preparando soluciones de 2-HEA (Figura 30) para la detección del reactivo a través del tiempo de retención característico, presentado en este caso a un tiempo de 1.81 min.

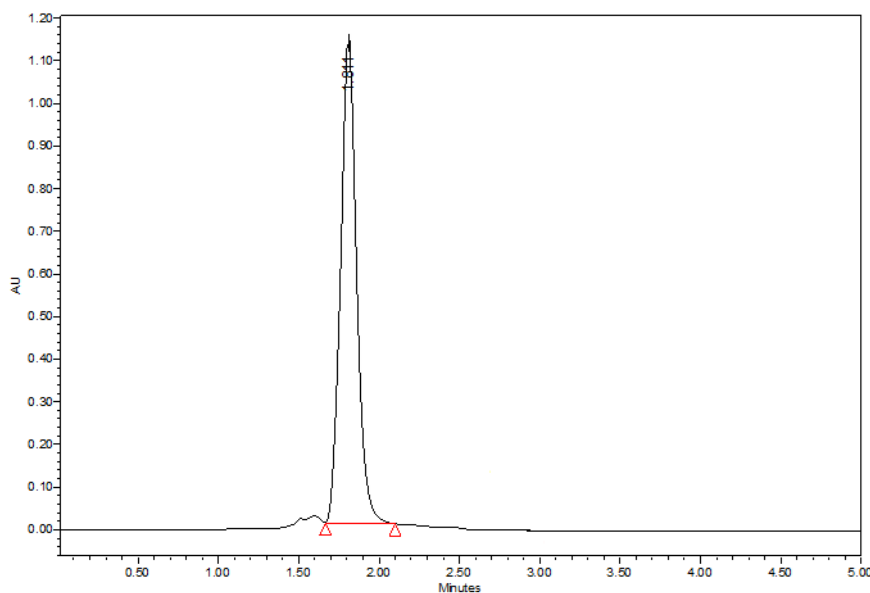


Figura 30.- Detección de reactivo “2-HEA” por HPLC. Equipo empleado: HPLC waters 2695 fase reversa con una columna VDSpher 100 C18-SE-5µm-250 x 4.5 mm con un detector PDA

Se consideró el tiempo de retención del producto a través de la polaridad del acrilato, como único grupo funcional del producto (OS-1). Es decir, debido a similitud de fuerzas intermoleculares existentes entre el reactivo y producto.

Las condiciones del método isocrático consistió en suministrar un volumen de inyección de 10 μ L, programando un tiempo de análisis de 5 minutos, a un flujo de 1 mL/min con una fase móvil de 50% AcN y 50% de H₂O para el monómero "OS-1"; a una longitud de onda máxima de 210 nm y una columna VDSpher 100 C18-SE 5 μ m de 250 x 4.5 mm.

La Figura 31, muestra el resultado de una rutina cromatográfica para monitorear la reacción por HPLC. En esta se observó la formación de un compuesto a un tiempo de retención de 2.736 min, además de que el área correspondiente al 2-HEA se había mantenido constante.

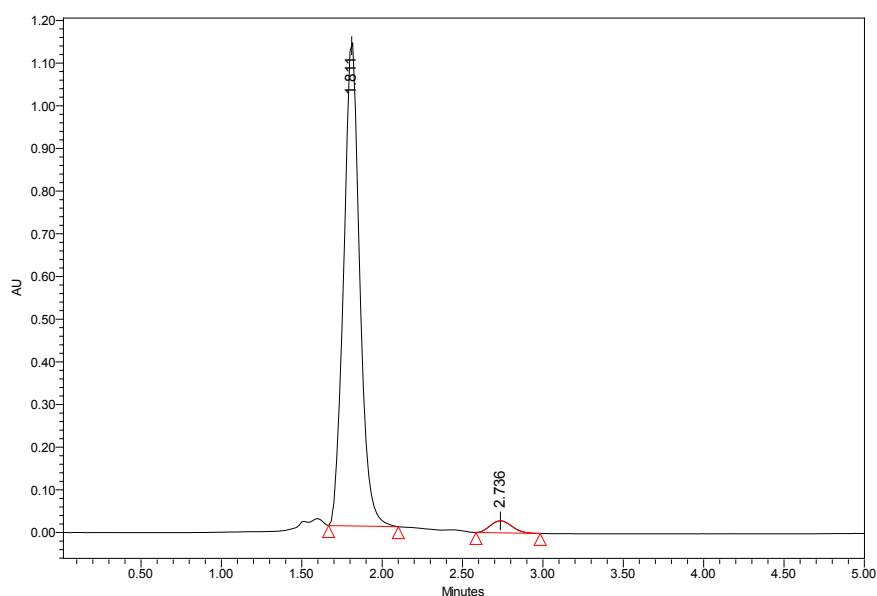


Figura 31.- Detección de productos por HPLC de la reacción reportada en literatura. Equipo empleado: HPLC waters 2695 fase reversa con una columna VDSpher 100 C18-SE-5 μ m-250 x 4.5 mm con un detector PDA

Con base a los resultados obtenidos, se propuso modificar el sistema de reacción, como se muestra en la Figura 32.

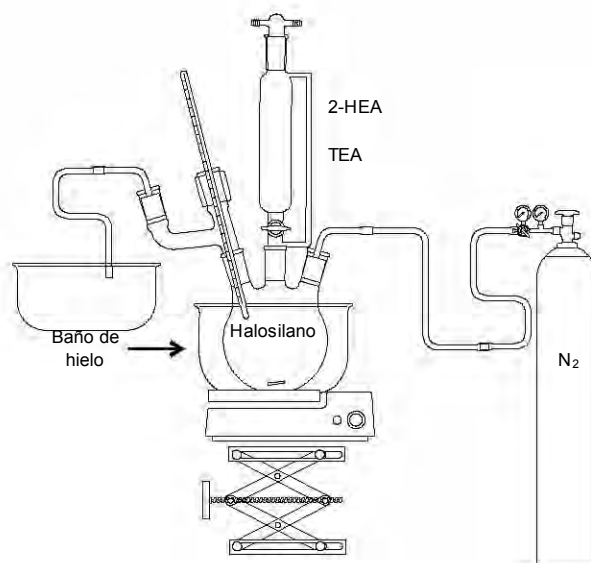


Figura 32.- Propuesta 1. Esquema del reactor para la síntesis de compuestos organosilanos bifuncionales

El sistema de reacción modificado (Figura 32), consistió en un embudo de adición con TEA y 2-HEA disueltos en 40 mL de THF. Por otra parte, en un matraz se encontró disuelto el halosilano con 60 mL de THF. Las cantidades pesadas fueron 2.60 gr (0.02 mol) de dimetildiclorosilano, 4.048 gr (0.04 mol) de TEA, y 4.64 gr (0.04 mol) de 2-HEA. La dosificación fue de 1 mL/min, manteniendo la mezcla agitada durante un tiempo de reacción de 3 horas.

La rutina cromatográfica para el monitoreo del producto fue la descrita anteriormente. Sin embargo, tampoco se logró buen resultado debido a que se obtuvo un cambio de 2% de área del 2-HEA al concluir la reacción (Figura 33). Estos resultados reflejaron que en la reacción ácido-base entre el 2-HEA y la TEA no hay un desplazamiento hacia la formación del alcóxido, debido a que este último es más básico que la TEA.

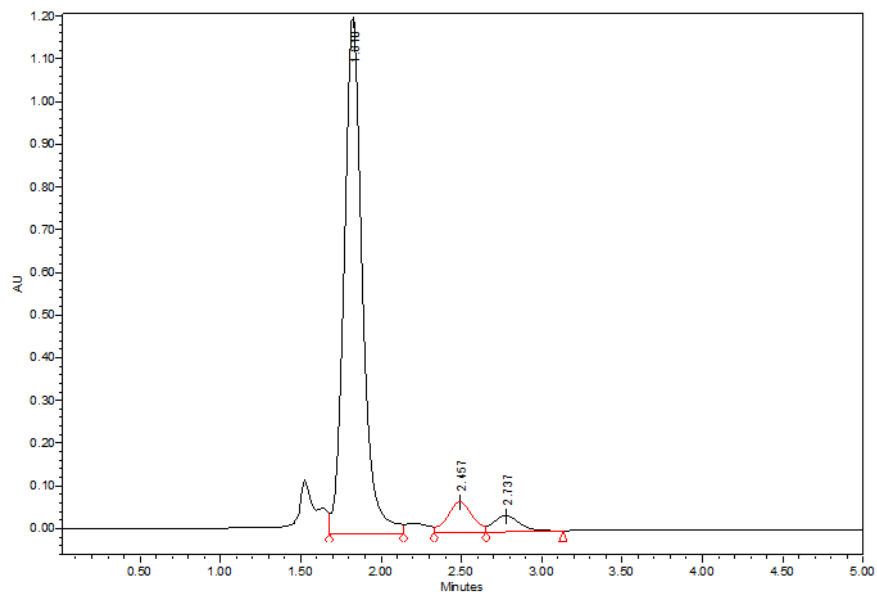


Figura 33.- Detección de productos de reacción por HPLC de propuesta 1. Equipo empleado: HPLC waters 2695 fase reversa con una columna VDSpher 100 C18-SE-5µm-250 x 4.5 mm con un detector de PDA

Con base en los últimos resultados, se modificó solo el sistema de adición de reactivos, como se presenta en la Figura 34.

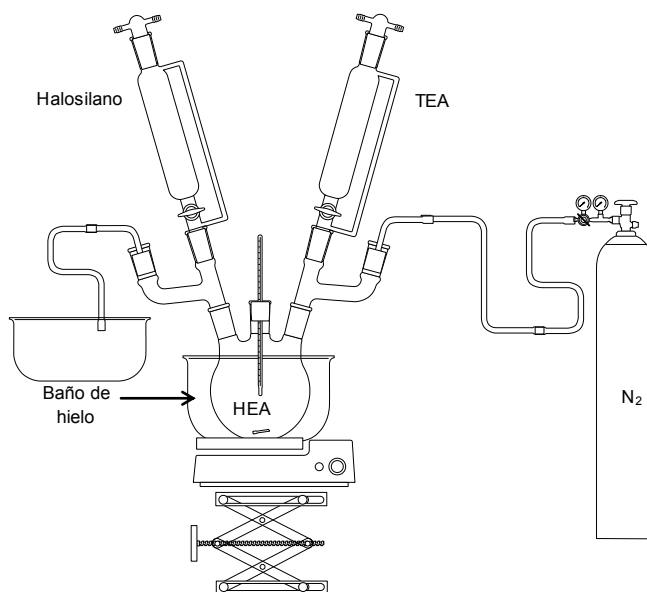


Figura 34.- Propuesta 2. Esquema del reactor para la síntesis de compuestos organosilanos bifuncionales

Esta modificación consistió en adicionar 5.16 gr de dimetildiclorosilano (0.04 moles) a un flujo aproximado de 1 mL/min, manteniendo la mezcla con agitación

durante la reacción. Asimismo, una vez terminada la adición del halosilano, 9.06 gr (0.08 moles) de TEA disuelto en 80 mL de THF fue dosificado a un flujo aproximadamente de 1 mL/min.

La rutina cromatográfica para el monitoreo del avance de esta reacción mostró un mejor resultado, mostrando una mayor cantidad de picos definidos, con un tipo de distribución gaussiana. Además de que el porcentaje de área del 2-HEA cambió notablemente (Figura 35).

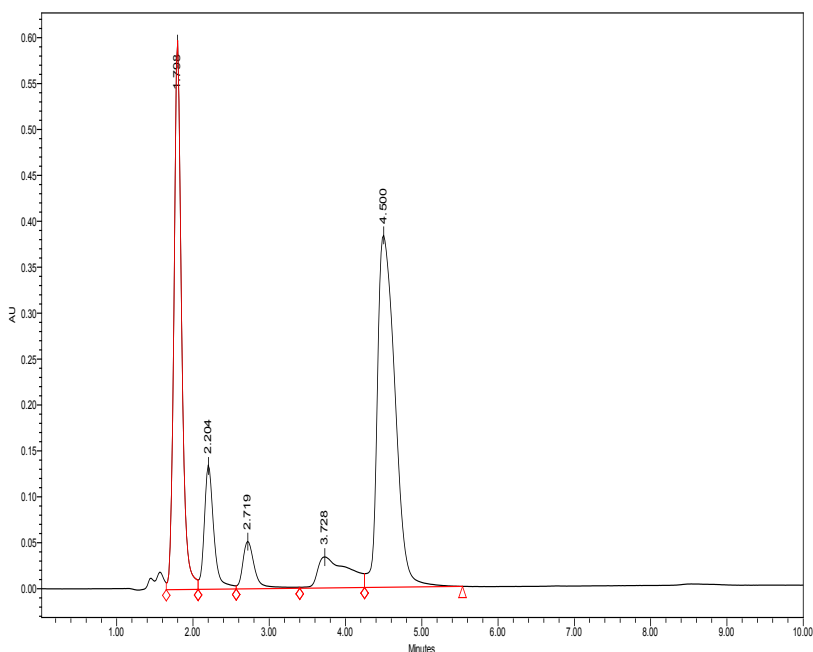


Figura 35.- Detección de productos de reacción por HPLC de propuesta 2. Equipo empleado: HPLC waters 2695 fase reversa con una columna VDSpher 100 C18-SE-5 μ m-250 x 4.5 mm con un detector de PDA

Cabe mencionar que, en esta etapa, el pico seleccionado para la separación fue el que aparece a un tiempo de retención de 4.5 min, mismo al que se realizó una separación por SPE a las condiciones especificadas en el apartado 2.2, asegurando la estructura deseada a través de la técnica de espectroscopía $^1\text{H-NMR}$.

Con base a los resultados obtenidos, se optó por realizar un DOE, con la intención de mejorar el rendimiento. Los datos de porcentaje de área obtenida fueron tratados a través del software MiniTab.

Se escogieron disolventes apróticos polares para aumentar la fuerza del nucleófilo débil (2-HEA), entre los que destacan AcN y DMSO. Se escogió el AcN por un índice de polaridad de 5.8, mayor que el índice de THF de 3.9. Así como para evitar una contaminación cruzada por cualquier otro disolvente usado para la separación y la detección del monómero por HPLC. No se consideró integrar al THF en el diseño de experimentos debido a su facilidad para formar peróxidos orgánicos cuando es expuesto a la luz.

Por otro parte, para elección de la base como co-reactante en la reacción S_N2 se propuso usar algún compuesto con pka menos ácido para promover una mejor atracción del hidrógeno. Algunas opciones propuestas fueron n-butil-litio, TEA y piridina que actuaría como disolvente y co-reactante. Sin embargo, se optó por usar la TEA por su factibilidad económica y el poder de basicidad medio con respecto a los demás.

La temperatura de reacción fue un parámetro importante para promover una mejor conversión por lo que se propuso seguir trabajando a temperatura de reacción de 0 °C, además de una temperatura de reacción alterna de ~-15 °C, evitando el uso de inhibidores que promovieran una polimerización inmediata.

Asimismo, el tiempo de reacción también fue un parámetro esencial en la conversión, por lo que se dejó un tiempo de reacción 1 hora, además de elegir un tiempo de reacción alterno de 3 horas, como parte de la mejora en la conversión.

Por lo que se eligió considerar un DOE de dos factores a dos niveles, aplicando un diseño factorial 2² con un punto central y con dos réplicas y un bloque.

Los valores de los factores tomados en cuenta en este DOE, se muestran en la tabla 10.

Tabla 10.- Factores considerados en el diseño de experimentos

Factores a controlar	Niveles	
	Bajo	Alto
Temperatura	~-15 °C	~0 °C
Tiempo de reacción	1 hr	3 hr

La hipótesis científica es que las conversiones de las reacciones aumentan a una menor temperatura, existiendo una relación estrecha con la entalpía de reacción.

La hipótesis estadística es la siguiente:

Ho: La hipótesis nula es que la temperatura y el tiempo no influyen en la conversión de una reacción. La única razón por la cual hay variación es porque se tiene un proceso aleatorio.

Ha: El tiempo y la temperatura de reacción son dependientes de la variación de la conversión en el sistema de reacción.

En la tabla 11 se muestra el orden del DOE generado por MiniTab, la cual indica el orden que se llevaron a cabo los experimentos del monómero "OS-1".

Tabla 11.- Diseño de experimentos del compuesto "OS-1"

Orden Estándar	Orden Experimental	Puntos Centrales	Bloques	Temperatura	Tiempo
3	1	1	1	~-15	3
7	2	1	1	~-15	3
4	3	1	1	~0	3
2	4	1	1	~0	1
5	5	1	1	~-15	1
8	6	1	1	~0	3
1	7	1	1	~-15	1
6	8	1	1	~0	1

En los resultados obtenidos no solamente se consideró maximizar la conversión reflejada a través de la señal obtenida en el HPLC, si no también que el producto aislado ofreciera mejoras en sus propiedades en el barniz (rugosidad, estabilidad

térmica, dureza, apariencia) con respecto al comercial “UV-124”, sin embargo, estos factores no fueron tomados en cuenta en el DOE.

La reacción se llevó a cabo a cada una de las temperaturas y tiempos indicados en el DOE.

Una vez teniendo el DOE, la reacción se estandarizó de la siguiente manera:

Se instaló el sistema de reacción presentado en la figura 34 usando un matraz de 3 bocas con terminales 24/40 de 250 mL con dos embudos de adición 24/40 de 100 mL, termómetro, agitación mecánica y corriente de N₂ constante.

Una vez teniendo un flujo de N₂ constante, el matraz de 250 mL fue sumergido en un baño frío (proporción: 1 kg de hielo para ~0 °C; y 0.3 kg de sal con 0.9 kg de hielo) y se vertió 9.28 gr (0.08 moles) de 2-HEA en 120 mL de AcN en el reactor de tres bocas. Enseguida se dosificó 5.16 gr de dimetildiclorosilano (0.04 moles) a un flujo de 0.8 mL/min, manteniendo la mezcla agitada durante la reacción. Una vez terminado la adición del halosilano, 9.06 gr (0.08 moles) de TEA disuelto en 80 mL de AcN fue dosificado a 0.8 mL/min.

Las condiciones del método isocrático consistieron en suministrar un volumen de inyección de 10 µL, programando un tiempo de análisis de 5 minutos, a un flujo de 1 mL/min con una fase móvil de 60% AcN y 40% de H₂O para el monómero “OS-1”; a una longitud de onda máxima de 210 nm, en una columna VDSpher 100 C18-SE 5 µm, 250 x 4.5 mm.

Una vez terminado el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se filtró a vacío con ayuda de un embudo Buchner y un matraz kitazato, debido a que el producto de interés tenía que ser separado y uno de los subproductos sólidos de la reacción era una sal de amonio. Se recolectó todo el solvente a través de una destilación a vacío a 55 cm de Hg.

Finalmente, la sal se lavó con 30 mL de la mezcla de reacción y el filtrado se dejó secar en una estufa a 40 °C y un tiempo de 20 min.

2.2 Separación de monómeros organosilanos acrilados

Esta segunda etapa consistió en determinar la mejor mezcla de solventes. Se realizó la separación a través de SPE y extracción de disolventes. Una vez separados, la identificación de los monómeros se realizó a través de cromatografía de líquidos de alta presión, utilizando el mismo método descrito en el punto 2.1.

2.2.1 Extracción en fase sólida (SPE)

La extracción en fase sólida es uno de los métodos de preparación más utilizado. Esta técnica comprende el tratamiento y concentración de muestras líquidas o sólidas.

En la extracción de los monómeros organosilanos acrilados se emplearon columnas de plástico marca Silicycle Inc. Modelo SPE-R10030B-06A de 6 mL/500 mg con un adsorbente polar, que representa a un sistema cromatográfico de adsorción, fase normal.

La figura 36 representa la secuencia general para la separación de los compuestos sintetizados. La primera etapa se le denomina de acondicionamiento, la segunda etapa es la de adición de muestra, la tercera etapa de lavado y una última etapa de elución.

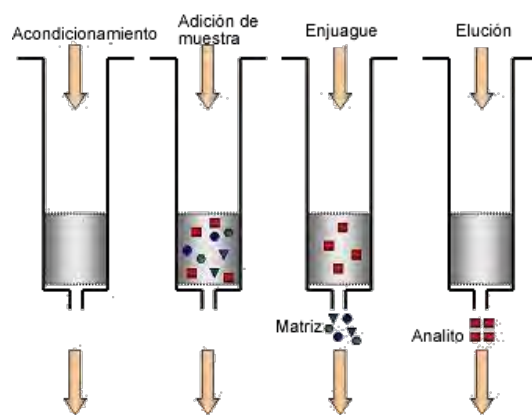


Figura 36.- Esquema del procedimiento de SPE

Al ser una columna polar, la activación del adsorbente hidrofílico y de los grupos funcionales, se consiguió haciendo pasar metanol en la etapa de acondicionamiento. Asimismo, en la etapa de elución, se hicieron pruebas

llevando a cabo mezclas de n-HEX y AcEt a diferentes concentraciones para evaluar el grado de separación a diferentes polaridades.

En las figuras 37, 38 y 39 se muestran los cromatogramas; resultado de la separación utilizando la mezcla de disolventes mencionadas en la Tabla 12.

Tabla 12.- Mezcla de disolventes utilizados SPE

Monómero	%n-HEX	%AcEt
OS-1	98	2
OS-2	95	5
OS-3	75	25

Estos resultados indican que a medida que la cadena principal “Si-O” aumenta, menor volumen de n-HEX se utiliza en la mezcla de disolventes para la separación.

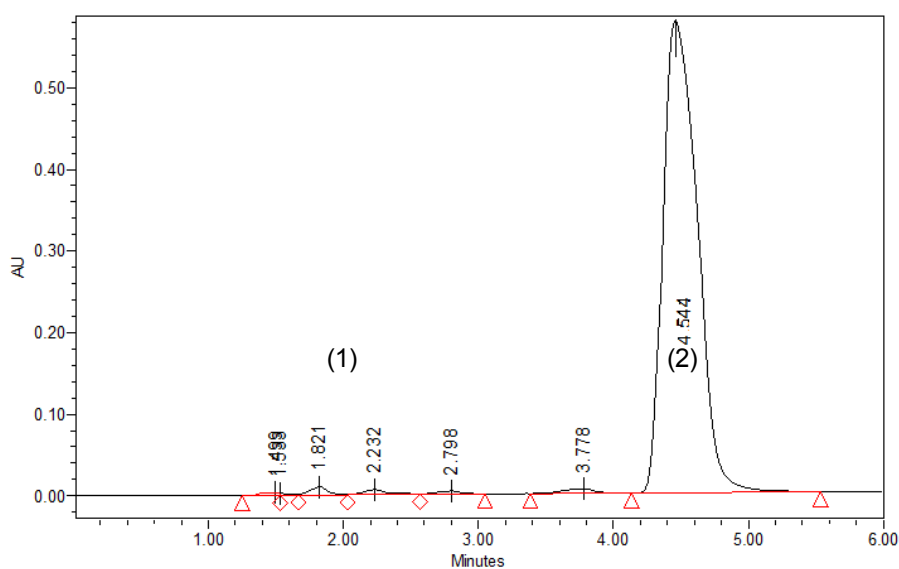


Figura 37.- SPE. Cromatograma HPLC monómero “OS-1” usando en la separación n-HEX 98 %/AcEt 2 %; Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1

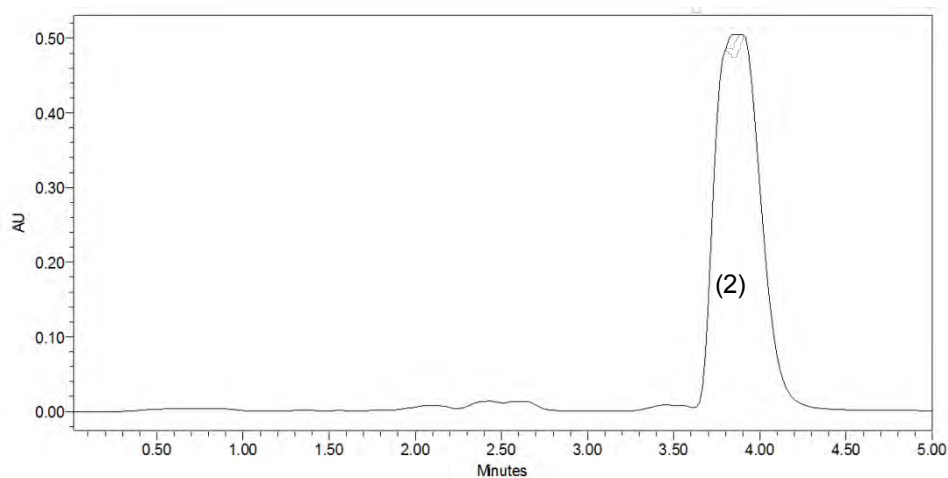


Figura 38.- SPE. Cromatograma HPLC monómero “OS-2” usando en la separación n-HEX 95 %/AcEt 5 %; Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-2

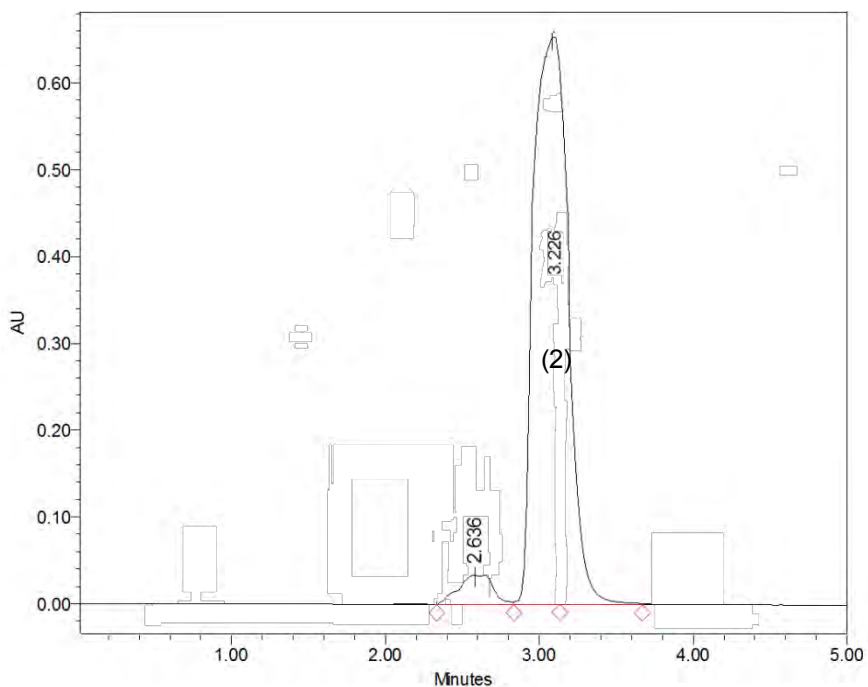


Figura 39.- SPE. Cromatograma HPLC monómero “OS-3” usando en la separación n-HEX 75 %/ AcEt 25 %; Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-3

En la tabla 13 se observa los resultados de HPLC, en donde se observa un aumento en el porcentaje de área de los monómeros de interés con respecto a los resultados de la síntesis. Cabe mencionar que estos resultados no se consideraron como definitivos, si no como parte esencial de la separación selectiva para la “extracción de disolventes”.

Tabla 13.- SPE; Porcentaje relativo de los monómeros “OS-1”, “OS-2” y “OS-3”

Nombre del monómero	Tiempo de retención (min)	Area (%)
OS-1	4.525	97.40
OS-2	3.860	93.50
OS-3	3.226	89.20

2.2.2 Extracción de disolventes (SE)

La extracción con disolventes es la técnica de separación de un compuesto a partir de la transferencia selectiva de una mezcla líquida hacia una fase orgánica o acuosa. (Figura 40) En esta técnica de separación se emplearon los eluyentes determinados en el sistema SPE.

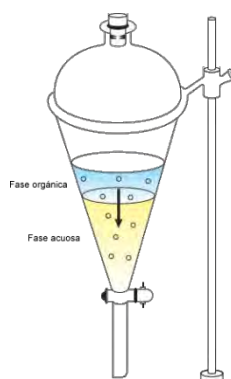


Figura 40.- Extracción de disolventes en un embudo de separación

La adición de un medio acuoso fue vital para esta separación por la afinidad polar del 2-HEA. En la Tabla 14 se presenta, la concentración de las mezclas de disolventes finales, utilizadas en las separaciones.

Tabla 14.- Mezcla de disolventes utilizados en ES

Monómero	%n-HEX	%AcEt	%H ₂ O
OS-1	49	1	50
OS-2	47.5	2.5	50
OS-3	37.5	12.5	50

Como resultado de la separación por SE, los cromatogramas de la Figura 41-43 muestran la separación obtenida:

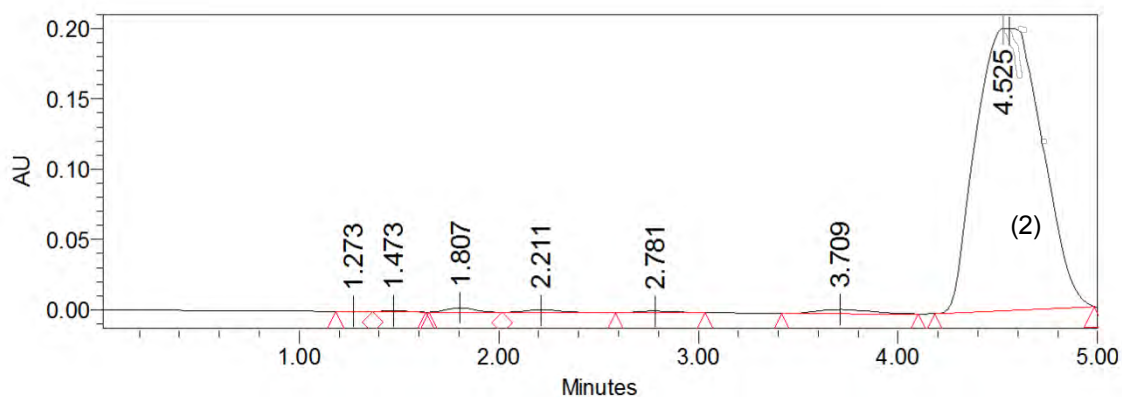


Figura 41.- ES. Cromatograma HPLC monómero "OS-1" usando en la separación una mezcla de H₂O 50 %, n-HEX 4 9% y AcEt 1%; Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1

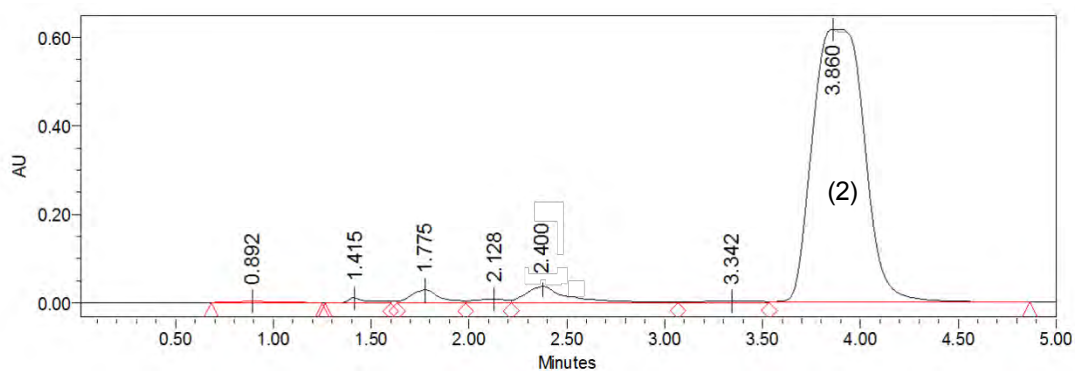


Figura 42.- ES. Cromatograma HPLC muestra "OS-2" usando en la separación una mezcla de H₂O 50%, n-HEX 46% y AcEt 4%; Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-2

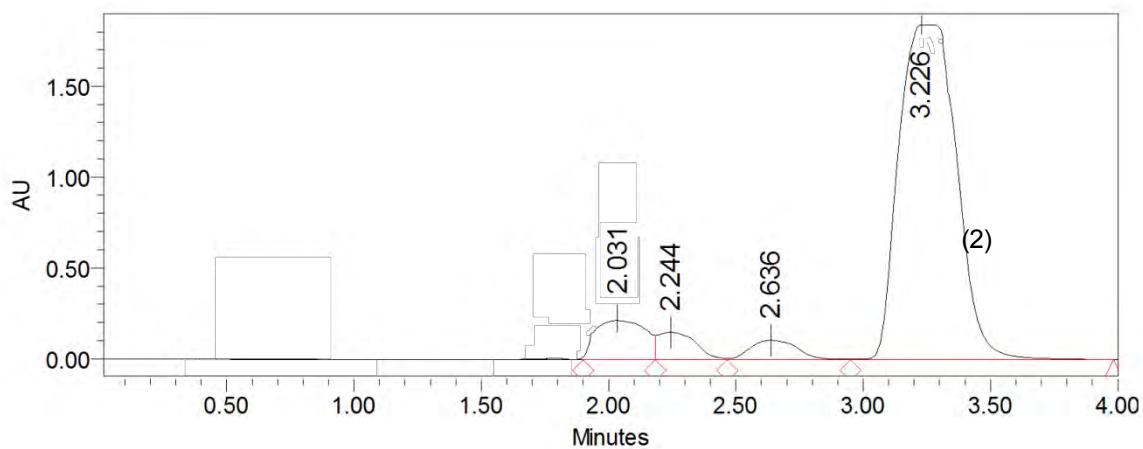


Figura 43.- ES. Cromatograma HPLC muestra "OS-3" usando en la separación una mezcla de H₂O 50 %, n-HEX 36.5 % y AcEt 13.5 %; Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-3

Tabla 15.- ES; Porcentaje de área relativo de los monómeros “OS-1”, “OS-2”, “OS-3”

Nombre del monómero	Tiempo de retención (min)	Area (%)
OS-1	4.525	95.38
OS-2	3.860	89.50
OS-3	3.226	87.20

Cabe mencionar que en las figuras 41, 42 y 43 muestra la existencia de impurezas, sin embargo, estas impurezas no afectan la estructura molecular de los compuestos sintetizados. En la figura 44 se muestra la metodología general utilizada para la separación.

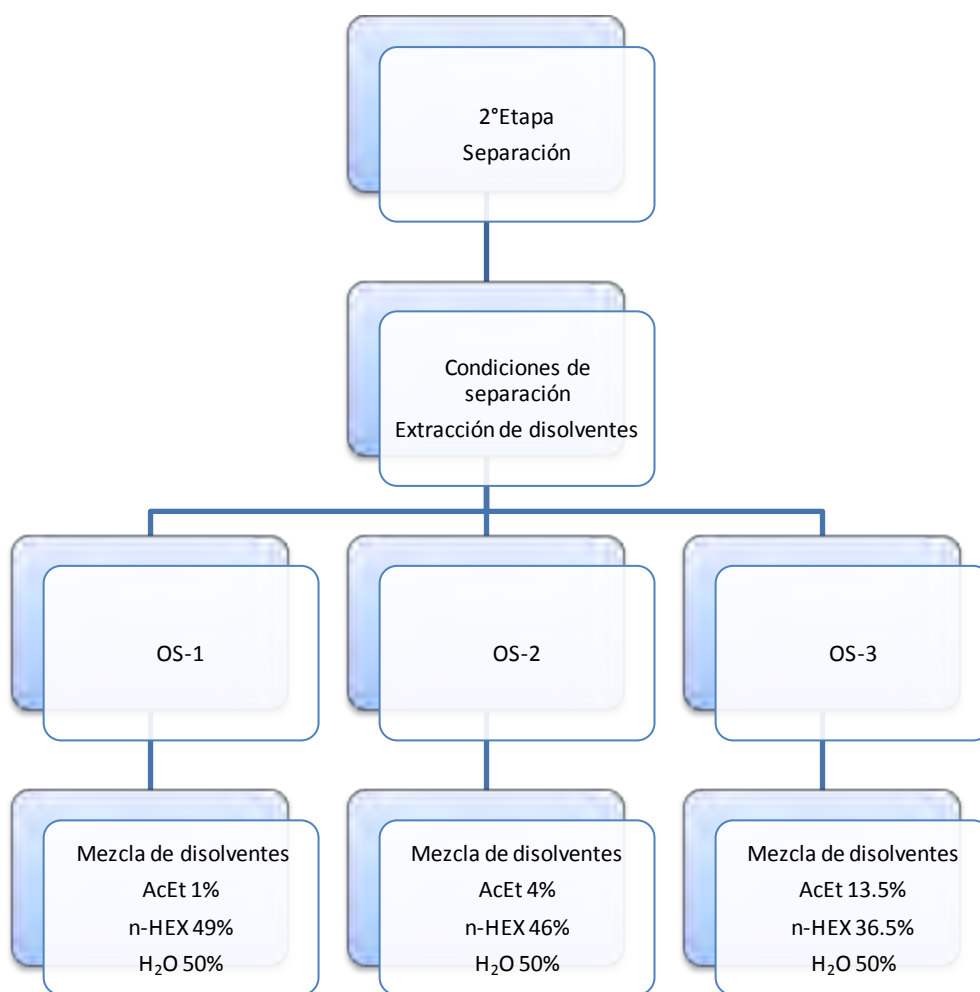


Figura 44.- Diagrama de separación de compuestos organosilanos acrilados por ES

Cuantificación de producto

Para cuantificar la conversión lograda en cada una de las reacciones, se realizó una curva de calibración para el 2-HEA, la cual brindó información necesaria para determinar las condiciones de reacción.

Se analizó en un equipo de cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC). Se partió de una solución patrón con una concentración de 100 g/L y se crearon alícuotas de 10 mL a diferentes concentraciones. La curva de calibración obtenida se ilustra en la Figura 45.

La curva de calibración se realizó a través de un método isocrático, suministrando un volumen de inyección de 10 μ L, programando un tiempo de análisis de 5 minutos, a un flujo de 1 mL/min con una fase móvil de 60% AcN y 40% de H₂O para el monómero “2-HEA”; a una longitud de onda máxima de 210 nm, en una columna VDSpher 100 C18-SE 5 μ m, 250 x 4.5 mm.

La siguiente ecuación se utilizó para el cálculo del grado de conversión de las reacciones descritas anteriormente.

$$X_{2-HEA} = \frac{C_{2-HEA \text{ inicial}} - C_{2-HEA \text{ final}}}{C_{2-HEA \text{ inicial}}} * 100$$

Donde:

X_{2-HEA} = Conversión de 2-HEA

$C_{2-HEA \text{ inicial}}$ = Concentración inicial de 2-HEA

$C_{2-HEA \text{ final}}$ = Concentración final de 2-HEA

Figura 45.- Curva de calibración de 2-HEA

Rendimiento de la reacción

Para cuantificar el rendimiento alcanzado en cada una de las reacciones, se realizó un balance de materia y se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%Rendimiento = \frac{Rendimiento\ práctico}{Rendimiento\ teórico} * 100$$

Dónde:

Rendimiento teórico= Moles calculados de producto con base al balance estequiométrico.

Rendimiento práctico= Moles obtenidos de producto puro.

2.3 Metodología empleada para la formulación del recubrimiento UV

Los componentes citados en el recubrimiento para el desarrollo de este trabajo es de tipo offset plegable empleada por Grupo Sánchez, empresa proveedora para la industria de arte gráfica y especializada en la fabricación de productos para la flexografía, rotograbado, serigrafía y offset.

La elección del barniz comercial “UV-124” fue debido a su mayor contenido en porcentaje en peso del monómero DADEG en el recubrimiento, haciendo notar los

efectos de los monómeros organosilanos acrilados sintetizados, incorporados al barniz UV mencionado.

Una vez elegido el recubrimiento para la aplicación en BSI, se sustituyó al DADEG por cada monómero sintetizado; por lo que se hicieron tres recubrimientos distintos (“UV-M-OS-1”, “UV-M-OS-2” y “UV-M-OS-3”); teniendo como punto de comparación el comercial indicado por la empresa (“UV-124”).

Para elaborar el barniz UV, la empresa proporcionó los componentes que se emplearon para la constitución del barniz. (Tabla 16)

Tabla 16.- Formulación empleada “UV-124”

Componente	Porcentaje en peso (%)
Blanqueador óptico	0.1
Fotoiniciador	6
DADEG	32.7
REA	33
Aminas	10
TATMP	16.3
Aditivo	2.5
Total	100

2.3.1 Pretratamiento del sustrato

El sustrato utilizado fue un papel con espesor de 0.5 mm, dimensiones de 13.7 cm x 21.4 cm, no fluorescente, sin abrillantadores ópticos y con un patrón de color blanco con negro.

El pretratamiento se realizó mediante una limpieza superficial del sustrato para eliminar la humedad y cualquier tipo de materia extraña antes del proceso de curado con luz UV.

2.3.2 Método usado en el depósito del recubrimiento UV

El método utilizado para hacer el depósito del recubrimiento UV fue “Rod coating”. Para realizar esta técnica de depósito, la empresa proporcionó el sustrato descrito en el punto 2.3.1.

En la figura 46 se observa la técnica de depósito, en la cual se vierte una parte de la formulación en el sustrato, posteriormente se elimina el exceso de líquido, deslizándolo y dispersando el rodillo sobre la superficie, para transferir homogéneamente la formulación al sustrato.

Este método es empleado por el personal de Grupo Sánchez por su eficiencia en la obtención de películas uniformes a gran escala. Para este proyecto se usó el rodillo No.5, el cual corresponde para realizar depósitos en sustratos para recubrimientos de sobreimpresión.

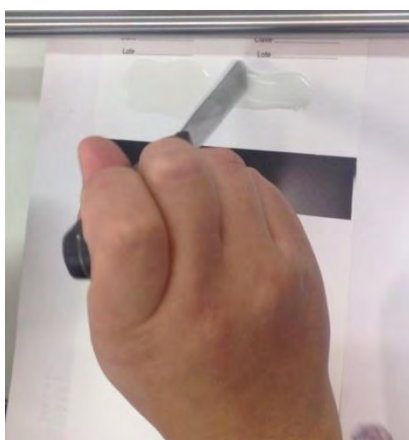


Figura 46.- Rod coating

Para el curado se empleó un equipo de curado con nombre “American Ultraviolet”, el cual se compone de una lámpara de mercurio, una fuente de alimentación y reflectores para dirigir la energía UV generada por la lámpara.

Los recubrimientos UV desarrollados fueron polimerizados a una longitud de onda media (UV-C), una densidad de energía radiante de 50-55 mJ/cm² y una velocidad de banda de 37 m/min. (Figura 47)



Figura 47.- Equipo empleado en el curado con luz UV

CAPÍTULO 3

Análisis y resultados

ANÁLISIS Y RESULTADOS

Para lograr el cumplimiento de los objetivos en la investigación, se presenta en la tabla 17, el resultado del porcentaje de área obtenida al final de la reacción de las síntesis del monómero “OS-1”.

Tabla 17.- Resultados del porcentaje en área relativa de reacción DOE

Orden Estándar	Orden Experimental	Puntos Centrales	Bloques	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	Area (%)
3	1	1	1	~-15	3	86
7	2	1	1	~-15	3	86
4	3	1	1	~0	3	70
2	4	1	1	~0	1	71
5	5	1	1	~-15	1	86
8	6	1	1	~0	3	70
1	7	1	1	~-15	1	87
6	8	1	1	~0	1	71

Resultado de estos experimentos en la tabla 18, se muestra los datos del análisis de varianza de los porcentajes de área.

Tabla 18.- Análisis de varianza de los efectos presentes en DOE del monómero “OS-1”

Fuente	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Efectos principales	2	497.25	497.250	248.625	1989	0
Temperatura	1	496.125	496.125	496.125	3969	0
Tiempo	1	1.125	1.125	1.125	9	0.040
Interacción	1	0.125	0.125	0.125	1	0.374
Temperatura*Tiempo	1	0.125	0.125	0.125	1	0.374
Error Residual	4	0.5	0.5	0.125		
Error Puro	4	0.5	0.5	0.125		
Total	7	497.875				

El nivel de significancia de 0.040 correspondiente al tiempo de reacción, el cual muestra que este factor sí influye en el avance de la reacción. Con este valor se rechaza la hipótesis nula debido a que existe un aumento en el avance de la reacción al variar el tiempo en la reacción.

Como los valores “p” correspondientes a la temperatura son de cero, se puede considerar que, sí existen diferencias significativas en el avance de la reacción

cuando se aplican diferentes temperaturas en torno a los experimentos, es decir se acepta la hipótesis alternativa.

Sin embargo, no hay significación estadística en el efecto de la interacción entre los dos factores analizados (tiempo y temperatura), por lo que no se puede rechazar H_0 .

Como resultado de lo anterior en la figura 48 se tiene un diagrama de Pareto, de los efectos para determinar la magnitud y la importancia de estos. El diagrama muestra el valor absoluto de los efectos y traza una línea de referencia en la gráfica.

Se observa como la temperatura se extiende más allá de la línea de referencia por lo que existe una influencia decisiva de la temperatura sobre el tiempo.

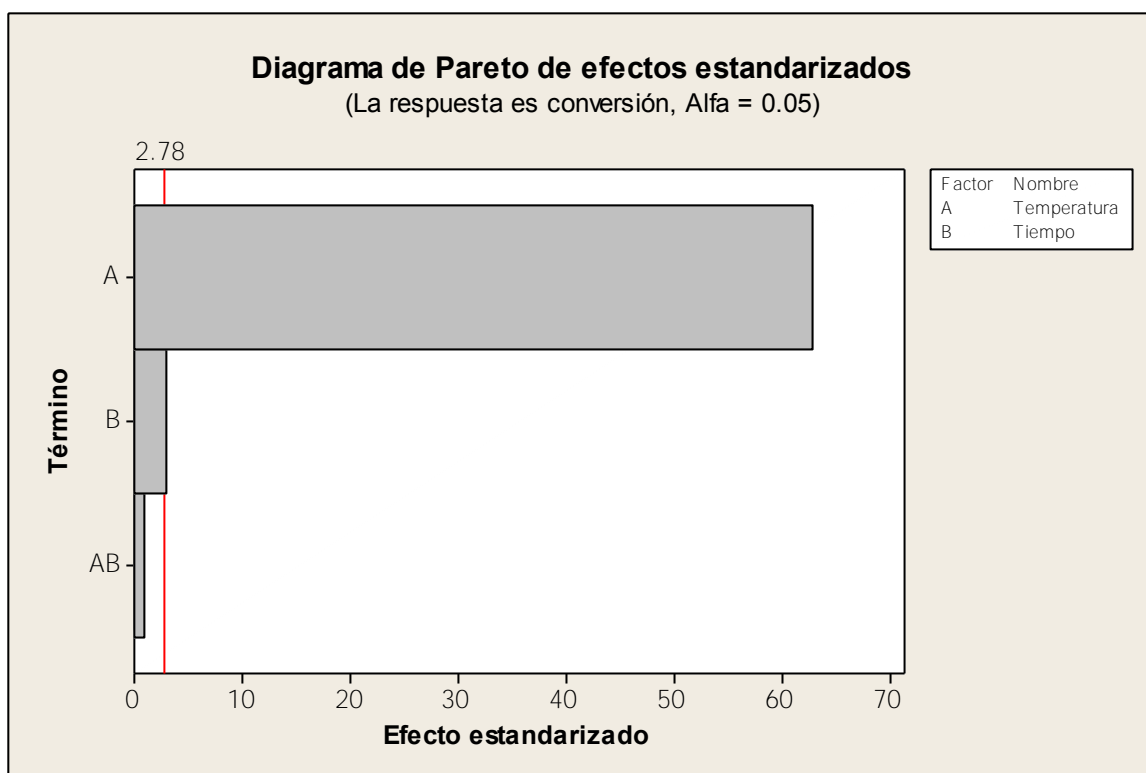


Figura 48.- Diagrama de Pareto de los efectos en DOE

Para la síntesis de los demás monómeros se tomó como base los resultados obtenidos en el DOE del monómero "OS-1", tomando en consideración que los compuestos son químicamente similares.

Cromatografía líquida de alta presión (HPLC)

Las reacciones presentadas en el capítulo anterior fueron monitoreadas a través de cromatografía de líquidos de alta presión mostrando los siguientes resultados de avance de reacción. Las figuras 49-56 presentan los cromatogramas; resultado de la síntesis con base al DOE presentados en la tabla 17.

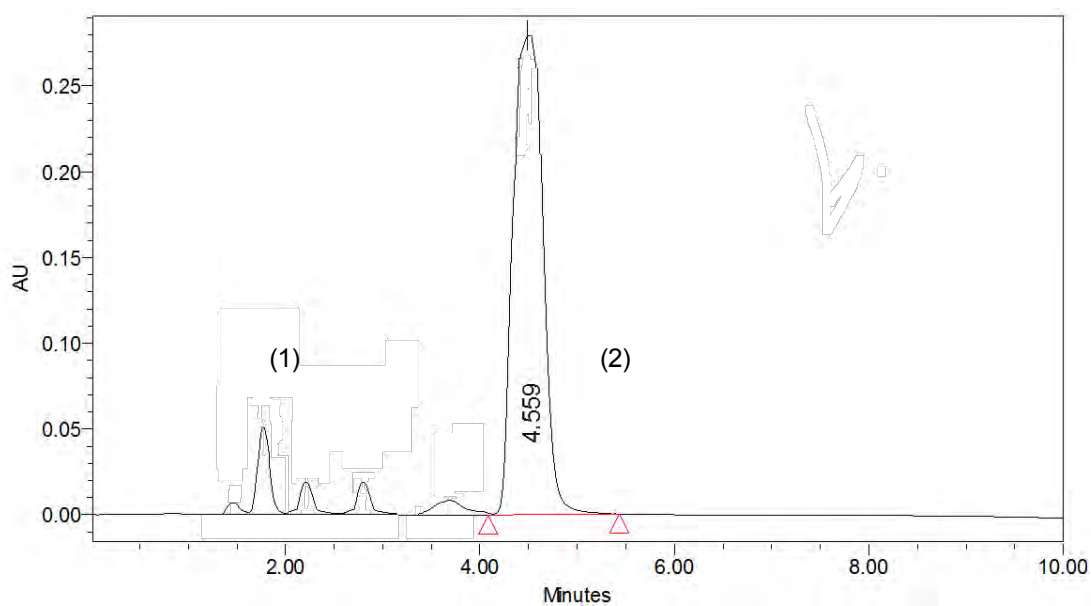


Figura 49.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (3 horas y \sim -15 °C)

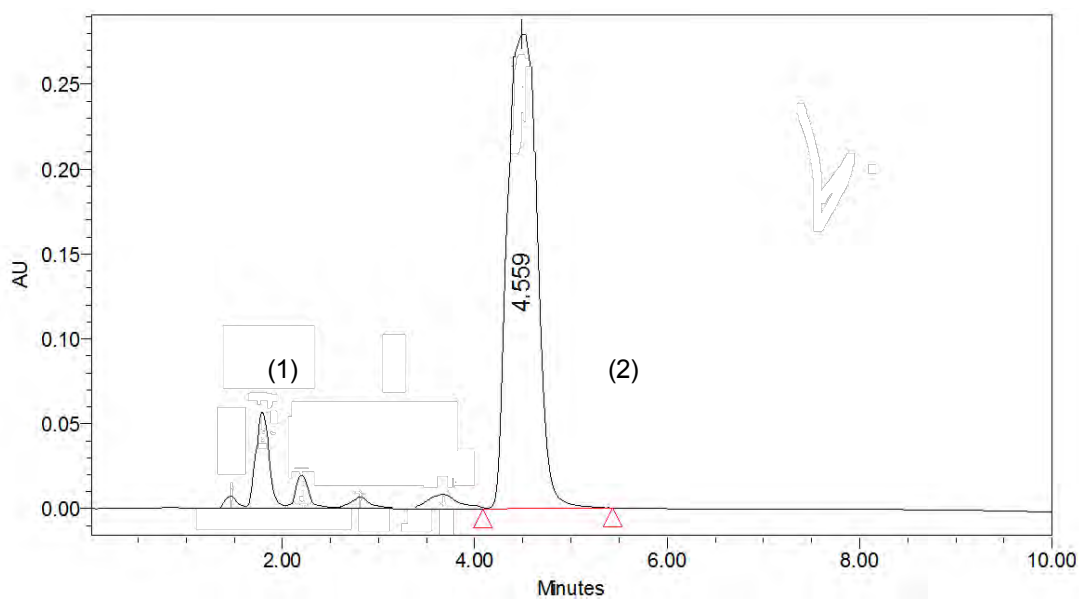


Figura 50.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (3 horas y \sim -15 °C)

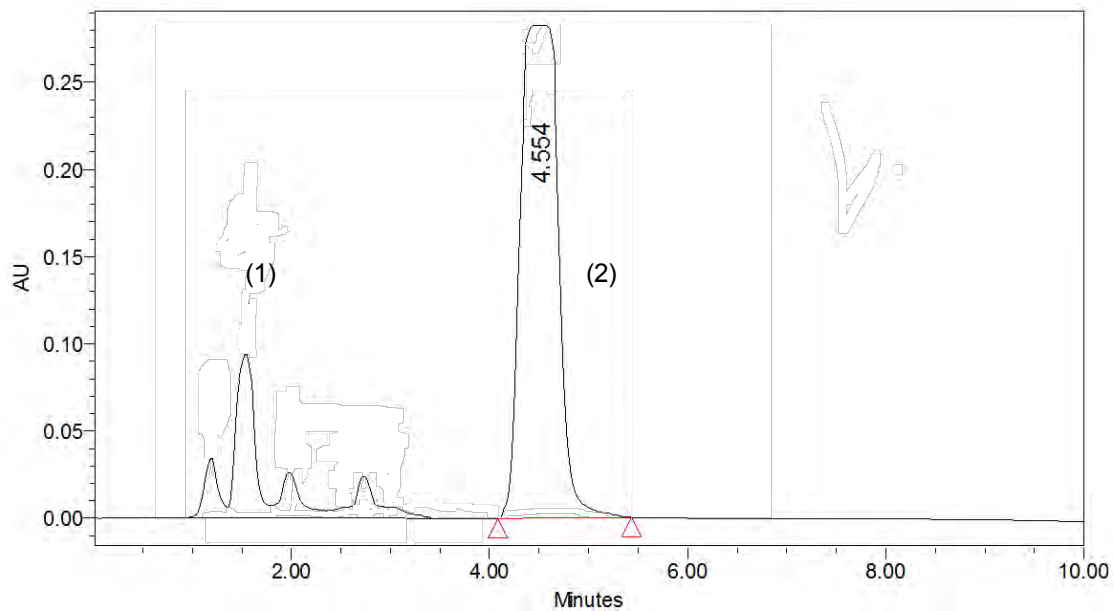


Figura 51.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (3 horas y $\sim 0^{\circ}\text{C}$)

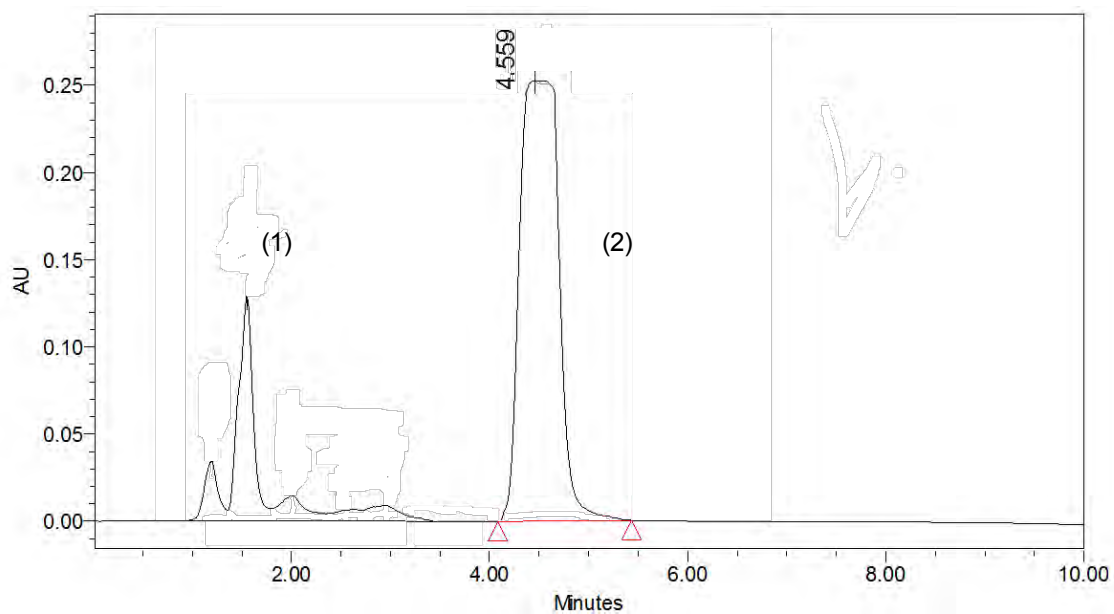


Figura 52.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (1 hora y $\sim 0^{\circ}\text{C}$)

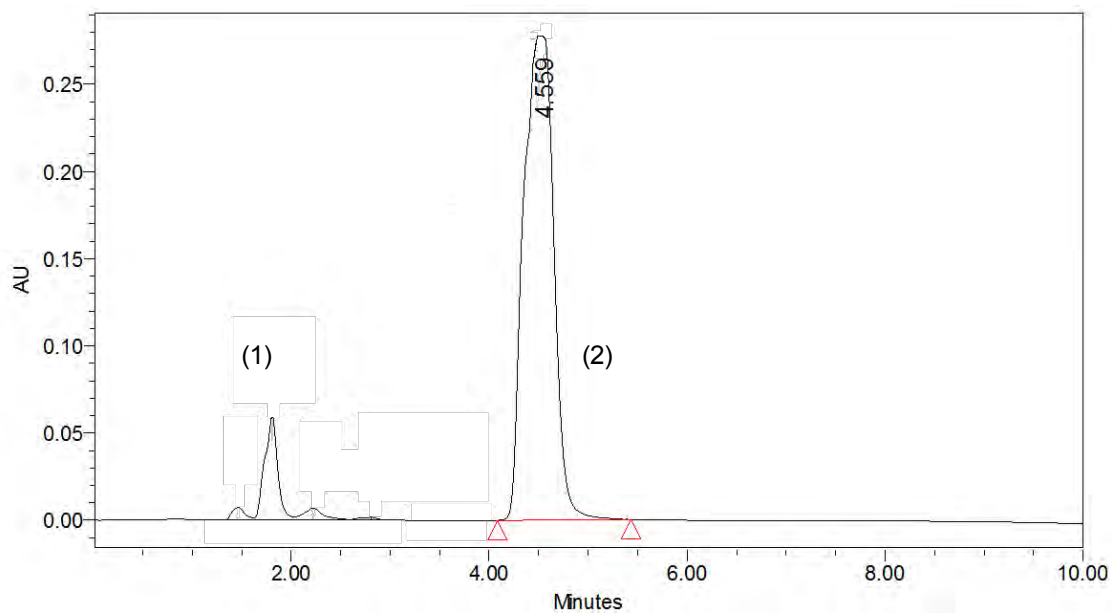


Figura 5353.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (1 hora y ~-15 °C)

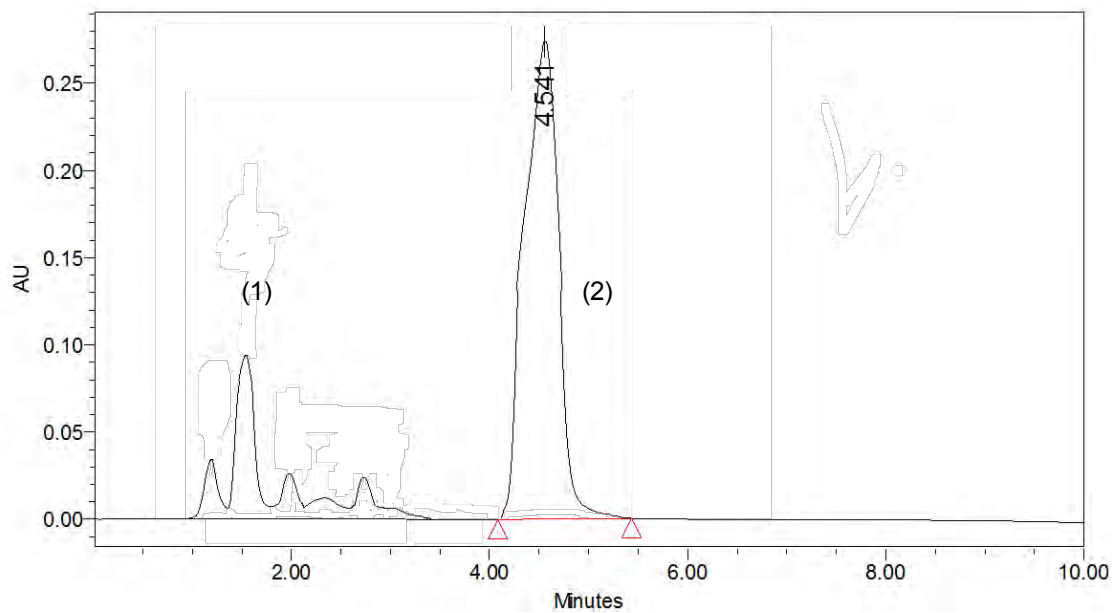


Figura 54.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (3 horas y ~0 °C)

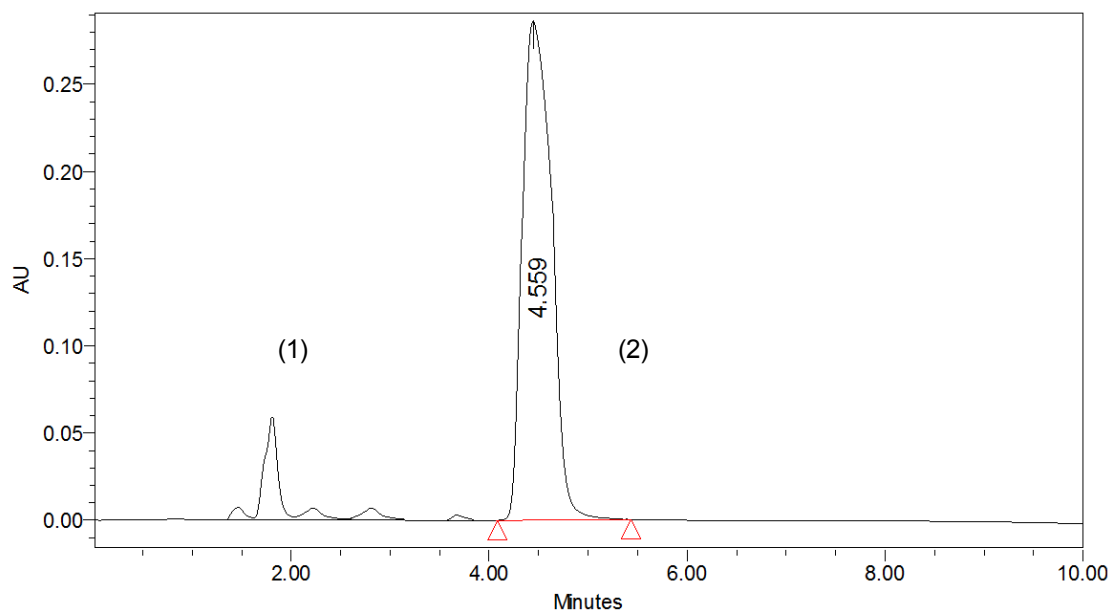


Figura 55.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (1 hora y $\sim -15^{\circ}\text{C}$)

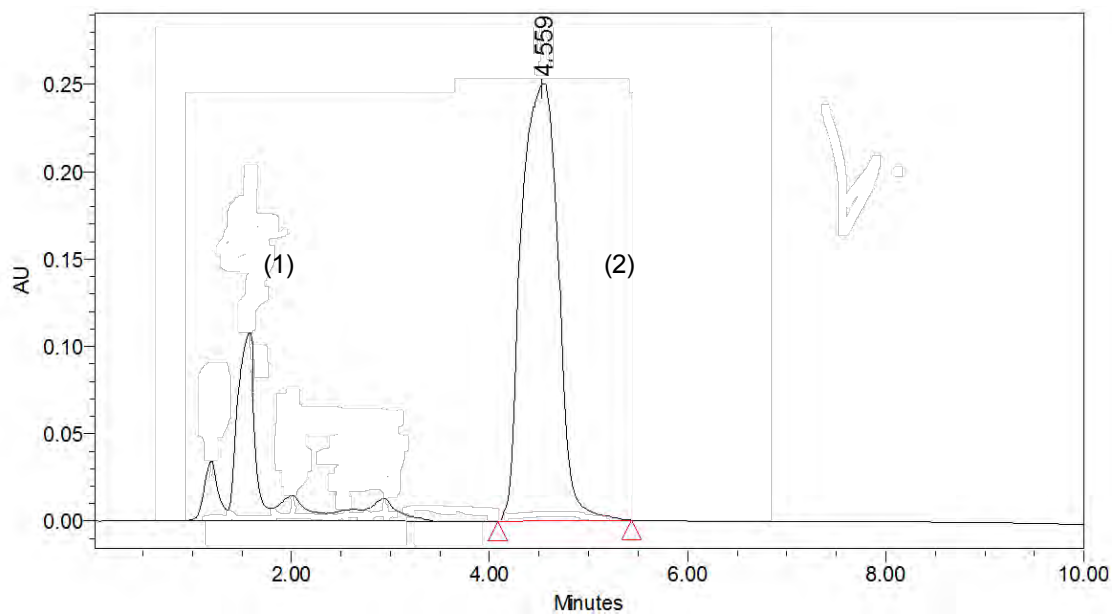


Figura 56.- Monitoreo de reacción HPLC- Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-1 (1 hora y $\sim 0^{\circ}\text{C}$)

Tabla 19.- Porciento de área relativa del monómero "OS-1"

Condiciones de reacción		
Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	Área relativa (%)
-15	3	86
-15	3	86
0	3	70
0	1	71
-15	1	86
0	3	70
-15	1	87
0	1	71

En la tabla 19 se observa los resultados del porciento de área relativa alcanzada en la síntesis de "OS-1". Aplicando una temperatura ~-15 °C durante toda la reacción, se obtienen áreas mayores. Por otra parte, experimentalmente se confirmó que los monómeros sintetizados, en un tiempo de reacción de tres horas, refleja un incremento en el porcentaje de área, sin embargo, este incremento es poco significativo, por lo que la condición final alcanzada en este diseño experimental es a una temperatura -15 °C y 1 hora de reacción.

Asimismo, se aplicaron las mismas condiciones de la reacción del monómero "OS-1", en la síntesis de los monómeros OS-2 y OS-3. En la Figura 57 y 58 se presentan los cromatogramas HPLC obtenidos del monitoreo del avance de reacción del monómero "OS-2" y "OS-3".

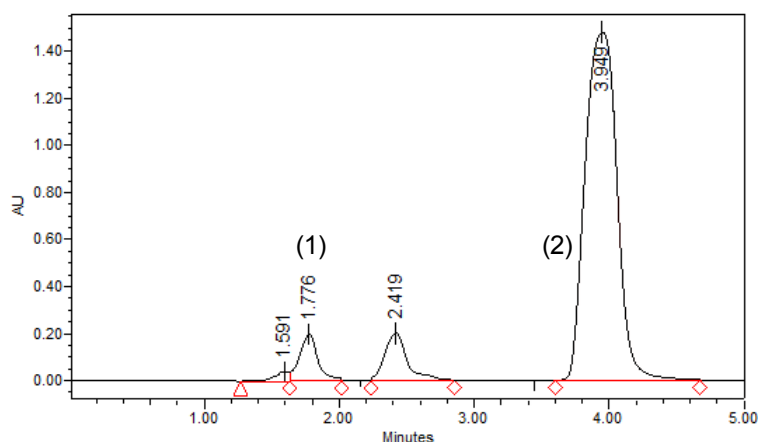


Figura 57.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-2

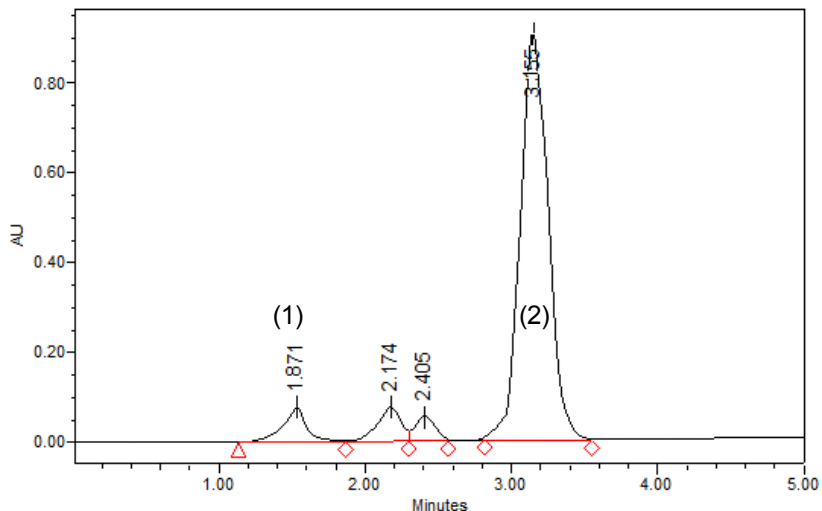


Figura 58.- Monitoreo de reacción HPLC. Compuesto: (1) 2-HEA, (2) OS-3

En la tabla 20 se presenta un resumen del porcentaje de área relativa de los monómeros “OS-1”, “OS-2” y “OS-3”.

Tabla 20.- Porcentaje de área relativa alcanzada en DOE de los monómeros “OS-1”, “OS-2” y “OS-3”

Nombre del monómero	Tiempo de retención (min)	Área relativa (%)
OS-1	4.525	86
OS-2	3.860	85
OS-3	3.226	85

En la tabla 21 y 22 se presentan la conversión y el rendimiento de los monómeros “OS-1”, “OS-2” y “OS-3”.

Tabla 21.- Conversión alcanzada de los monómeros “OS-1”, “OS-2” y “OS-3”

Nombre del monómero	Conversión (%)
OS-1	98
OS-2	95
OS-3	95

Tabla 22.- Rendimiento alcanzado de los monómeros “OS-1”, “OS-2” y “OS-3”

Nombre del monómero	Rendimiento (%)
OS-1	86
OS-2	85
OS-3	85

La metodología general para la síntesis de los compuestos organosilanos acrilados fue la misma para todos los compuestos. En la figura 59 se muestra la metodología general de síntesis.

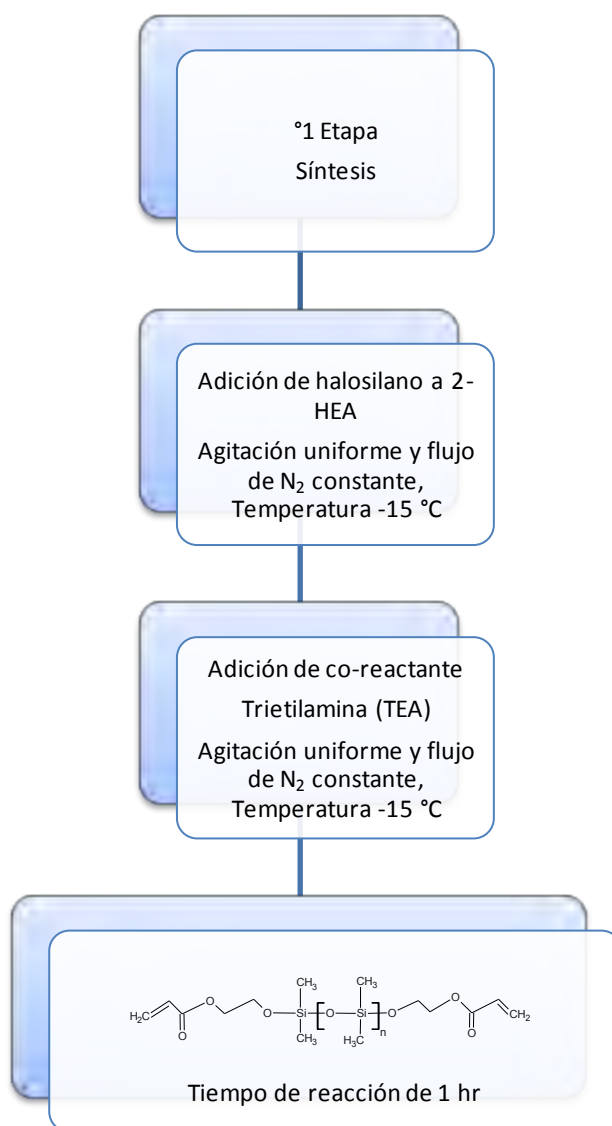


Figura 59.- Diagrama de síntesis de cada uno de los compuestos organosilanos acrilados

3.1 Caracterización de los compuestos organosilanos acrilados

3.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La evaluación de la presencia de los grupos vinilos, metilos, sililos y carbonilos en la estructura de los compuestos sintetizados se llevó a cabo por espectroscopia FTIR a temperatura ambiente.

En la figura 60, 61 y 62 hay cuatro bandas pequeñas entre 2800 y 3000 cm^{-1} . Las bandas 2962.2 y 2926.1 cm^{-1} se muestran con mayor intensidad y el número de onda es característico de alargamientos asimétricos. Por otra parte, las bandas a 2876.1 y 2858.1 cm^{-1} corresponden a alargamientos simétricos. La primera y tercera banda son vibraciones del grupo metilo, mientras que la segunda y cuarta son vibraciones del grupo metileno. Este patrón de bandas indica la presencia del grupo metilo y metileno en los compuestos.

Las bandas de alargamiento vibracional asignadas del grupo funcional éster aparecen aproximadamente a 1700, 1200 y 1100 cm^{-1} . La banda a $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ representa el alargamiento del enlace del carbonilo (C=O). El alargamiento asimétrico del enlace C-C-O unidos al carbonilo se muestra a una absorción de $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$; a $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al estiramiento asimétrico del enlace O-C-C del oxígeno del éster y los dos carbonos siguientes de la cadena de los monómeros.

Los alargamientos C-H para los grupos insaturados (H-C=C) aparecen arriba de los 3000 cm^{-1} . El alargamiento vibracional C=C se encuentra a 1638.7 cm^{-1} y 1620.82 cm^{-1} . Estas bandas son de vital importancia debido a que, sin ellas, no se podría dar el entrecruzamiento de las moléculas en el curado con luz UV.



Figura 60.- FT-IR “OS-1”

Figura 61.- FT-IR “OS-2”

Figura 62.- FT-IR “OS-3”

Las posiciones de las bandas de los tres monómeros sintetizados se indican en la tabla 23, 24, 25 y 26 presentadas a continuación:

Tabla 23.- Posiciones de las bandas de los grupos funcionales presentes en los compuestos sintetizados. Tabla I

Alargamiento “alqueno” C=C			
Monómero	Alargamiento vibracional (st) C=C	Alargamiento vibracional (st) C=C-H	Flexión C-H
OS-1	1623.6 cm ⁻¹	3125.1 cm ⁻¹	963.5 cm ⁻¹
OS-2	1636.6 cm ⁻¹	3122.3 cm ⁻¹	960.3 cm ⁻¹
OS-3	1637.2 cm ⁻¹	960.1 cm ⁻¹	967.1 cm ⁻¹

Tabla 24.- Posiciones de las bandas de los grupos funcionales presentes en los compuestos sintetizados. Tabla II

Alargamiento; "Siliconas"					
-Si-CH₃; -Si-O-Si					
Monómero	Tensión asimétrica (δ) (Si-)CH₃	Alargamiento vibracional (st) Si-C	Alargamiento vibracional (st) Si-O-C	Alargamiento vibracional (st) Si-O-Si	Vibración del esqueleto-Rocking (τ) Si-CH₃
OS-1	1401.8 cm ⁻¹	841.1 cm ⁻¹	1110.1 cm ⁻¹	NA	800.3 cm ⁻¹ 1
OS-2	1405.2 cm ⁻¹	846.8 cm ⁻¹	1115.8 cm ⁻¹	1031.7 cm ⁻¹	800.5 cm ⁻¹ 1
OS-3	1403.1 cm ⁻¹	844.5 cm ⁻¹	1115.8 cm ⁻¹	1027.7 cm ⁻¹	707.3 cm ⁻¹ 1

Tabla 25.- Posiciones de las bandas de los grupos funcionales presentes en los compuestos sintetizados. Tabla III

Alargamiento simétrico; "Metilos-Metilenos"				
CH₃-CH₂				
Monómero	Alargamiento Asimétrico -CH₃-	Alargamiento Simétrico -CH₃-	Alargamiento Asimétrico -CH₂-	Alargamiento Simétrico -CH₂-
OS-1	2961.7 cm ⁻¹	2877.1 cm ⁻¹	2927.9 cm ⁻¹	2855.1 cm ⁻¹
OS-2	2962.9 cm ⁻¹	2877.6 cm ⁻¹	2919.4 cm ⁻¹	2854.1 cm ⁻¹
OS-3	2960.4 cm ⁻¹	2877.8 cm ⁻¹	2918.4 cm ⁻¹	2853.1 cm ⁻¹

Tabla 26.- Posiciones de las bandas de los grupos funcionales presentes en los compuestos sintetizados. Tabla IV

Alargamiento simétrico; "Ester"			
CH ₂ =CH-CO-O-R			
Monómero	Alargamiento vibracional (st) C=O	Alargamiento asimétrico C-C-O	Alargamiento asimétrico O-C-C
OS-1	1723.4 cm ⁻¹	1255.4 cm ⁻¹	1184.3 cm ⁻¹
OS-2	1725.8 cm ⁻¹	1252.9 cm ⁻¹	1185.6 cm ⁻¹
OS-3	1727.9 cm ⁻¹	1252.7 cm ⁻¹	1183.1 cm ⁻¹

El alargamiento vibracional de los siloxanos (Si-O-Si) presentan 2 bandas intensas a ~1000 cm⁻¹ y 1130 cm⁻¹, siendo de gran relevancia, ya que ellos desempeñan el papel de agentes deslizantes y desaireantes en los recubrimientos.

La señal a ~800 cm⁻¹ pertenece a la vibración de tensión asimétrica del silicio enlazados con 2 grupos metilos, mientras que a ~1400 cm⁻¹ se muestra una banda que pertenece a la vibración de tensión asimétrica (Si-)CH₃.

3.1.2 Resonancia magnética nuclear (¹H, ¹³C, ²⁹Si-NMR)

Para determinar que la estructura correspondiera al monómero propuesto se llevaron a cabo ¹H, ¹³C, ²⁹Si-NMR. Los espectros que se obtuvieron fueron los siguientes:

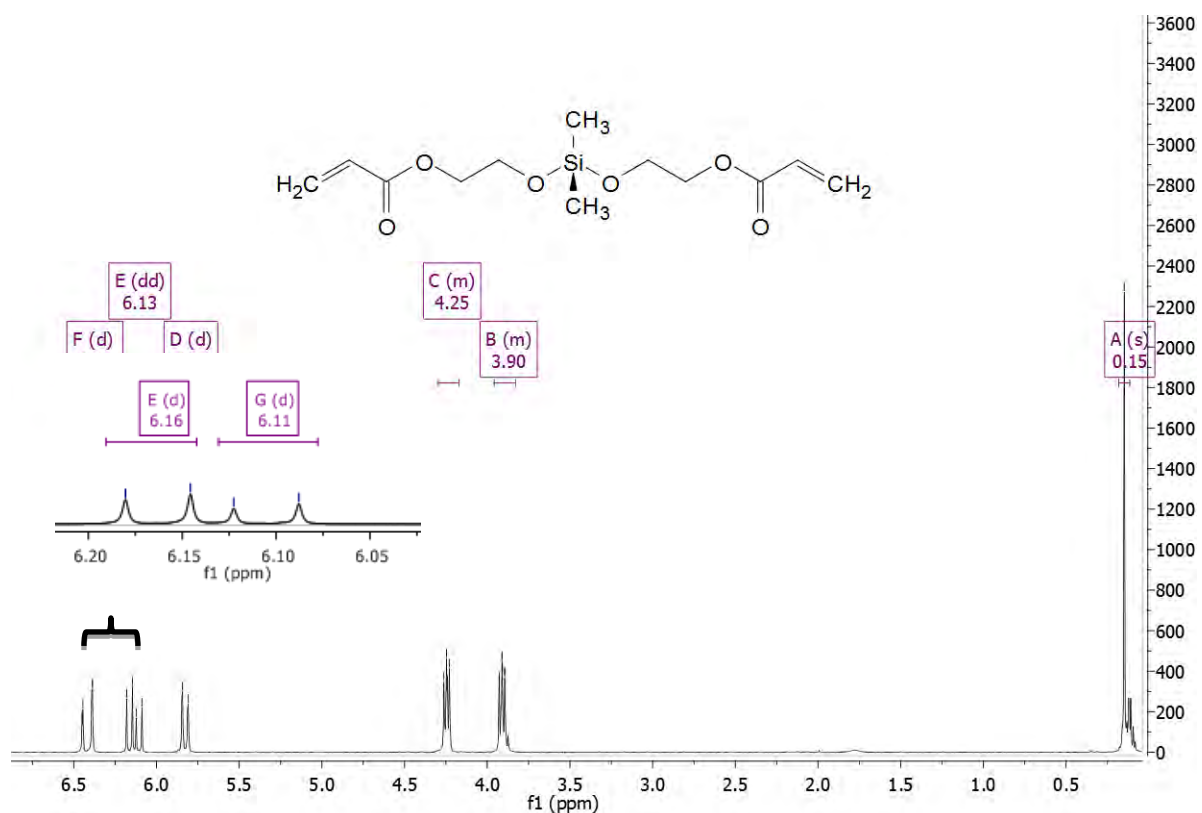


Figura 63.- ¹H-NMR- "OS-1"

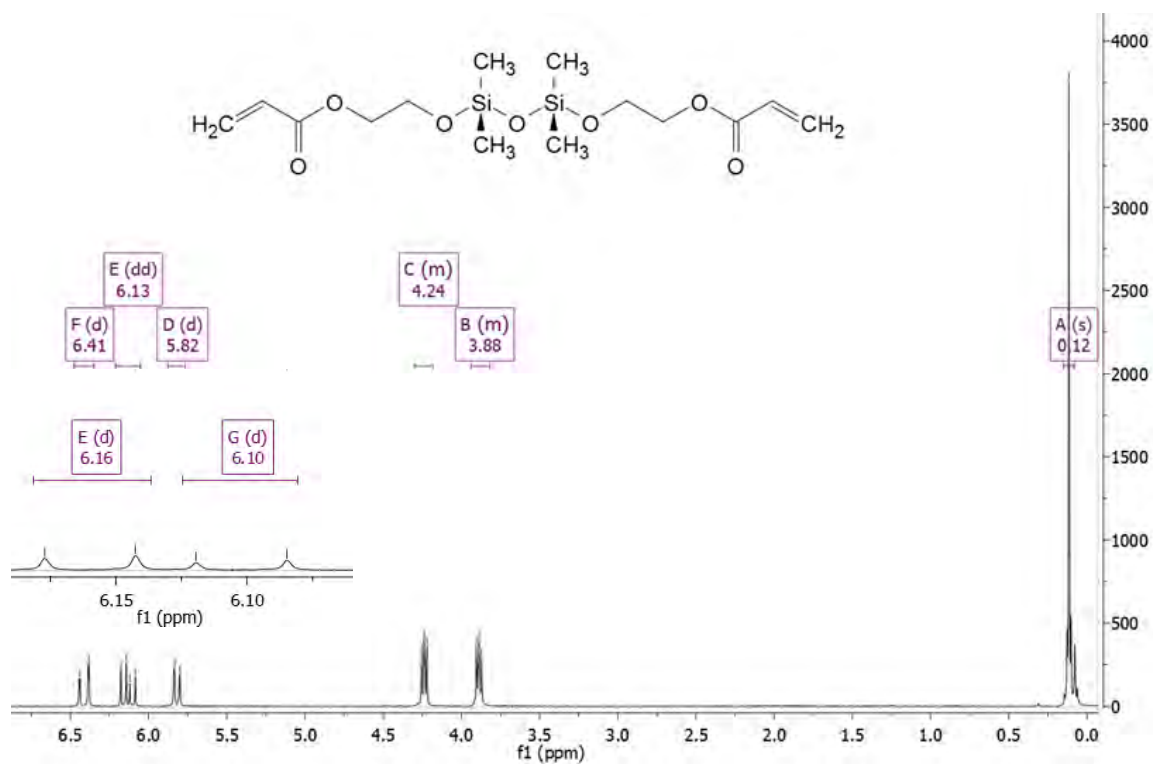


Figura 64.- ¹H-NMR- "OS-2"

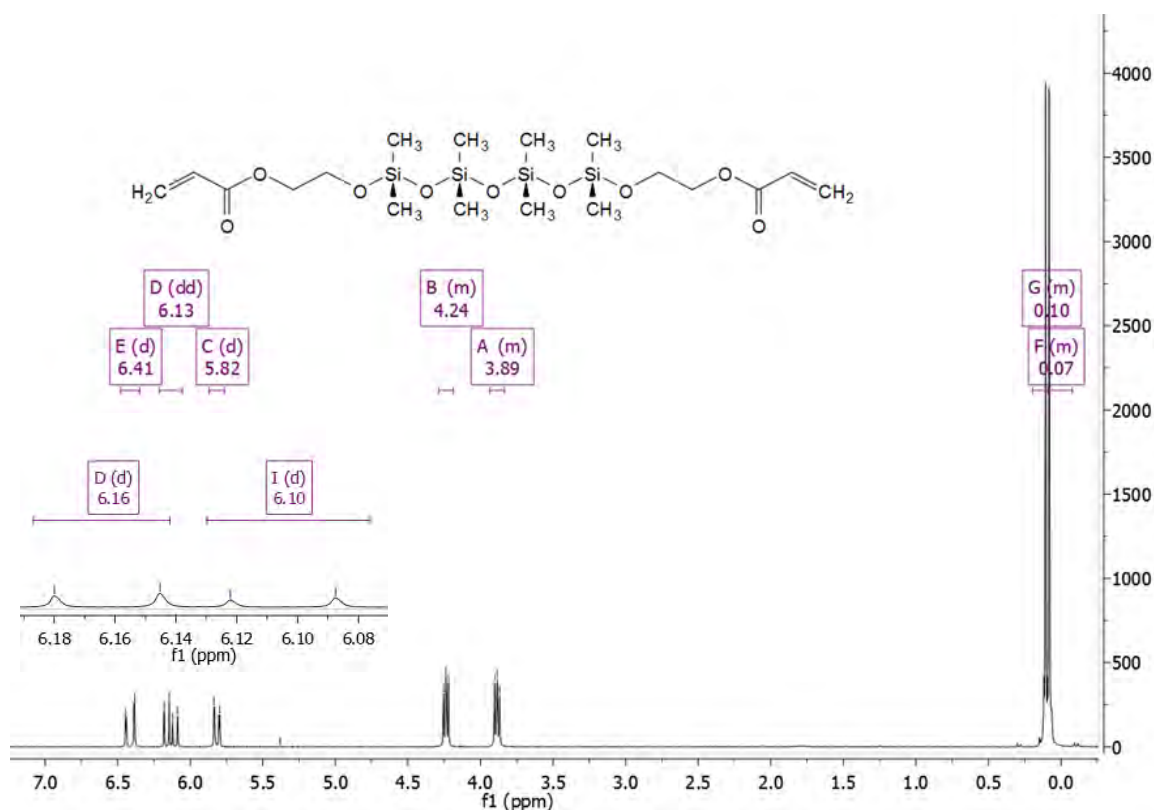


Figura 65.- $^1\text{H-NMR}$ - “OS-3”

Para realizar el análisis e interpretación de $^1\text{H-NMR}$ se determinó, a partir de la fórmula molecular, el grado de insaturación de la molécula “OS-1” a través de la siguiente fórmula:

[41]

$$\Omega = \frac{2(IV) + 2 + (V) - (I) - (III)}{2}$$

$$\Omega_{OS\ 1} = \frac{2(13) + 2 + (0) - (20) - (0)}{2} = 4 \text{ insaturaciones}$$

En este caso se encontró que corresponde a una molécula insaturada, indicando la presencia de dos dobles enlaces en la estructura molecular “OS-1”.

La intensidad relativa de las señales en $^1\text{H-NMR}$ es proporcional al número de protones que contribuyen a la señal, por lo que la altura del escalón permitió calcular el número de átomos de hidrógeno que da origen a cada señal. El cálculo del número de hidrógenos que originan cada señal se llevó a cabo de la siguiente forma:

1.- Se sumó las integraciones y se dividen por el número total de hidrógenos de la estructura:

$$\sum_i^n f_i = 6.7 \text{ cm} + 4.03 \text{ cm} + 4.03 \text{ cm} + 2.04 \text{ cm} + 2.03 \text{ cm} + 2.02 \text{ cm} = 20.9$$

Figura 66.- Estructura química "OS-1"

Número total de hidrógenos del compuesto OS-1= 20 H; por lo tanto:

$$X_H = 20 \text{ H} / 20.9 \text{ cm} = 0.95 \text{ H/cm}$$

2.- Se calculó el número de hidrógenos de cada señal, multiplicando su integral por el valor anterior

$$n_{H1} = 6.7 \text{ cm} \times 0.95 \text{ H/cm} = 6.3 \text{ H}$$

$$n_{H2} = 4.03 \text{ cm} \times 0.95 \text{ H/cm} = 3.9 \text{ H}$$

$$n_{H3} = 4.03 \text{ cm} \times 0.95 \text{ H/cm} = 3.90 \text{ H}$$

$$n_{H4} = 2.04 \text{ cm} \times 0.95 \text{ H/cm} = 1.96 \text{ H}$$

$$n_{H5} = 2.03 \text{ cm} \times 0.95 \text{ H/cm} = 1.90 \text{ H}$$

$$n_{H6} = 2.02 \text{ cm} \times 0.95 \text{ H/cm} = 1.89 \text{ H}$$

La elucidación estructural del compuesto "OS-1" (Figura 63), muestra la presencia de protones homotópicos, los cuales no se acoplan entre sí. ($H_1=H_7$; $H_2=H_8$, $H_3=H_9$, $H_4=H_{10}$).

El singulete a campo alto, con 6 protones en 0.15 ppm se debe a los dos grupos metilo equivalentes unidos al átomo de silicio.

La absorción de protones en 4.2 ppm se debe a un grupo metileno, y el patrón de desdoblamiento del multiplete implica que el CH_2 es adyacente a otro CH_2 a un desplazamiento químico de 3.9 ppm.

El doble de dobles en 6.18 ppm, se debe al hidrógeno α al grupo carbonilo, el cual se acopla a los dos protones no equivalentes del grupo vinilo, con dos constantes de acoplamiento distintas. ($J_{4-5} = 11.0$ Hz y $J_{4-6} = 17.3$ Hz)

A 5.8 ppm se presenta un doblete con una $J = 12.0$ Hz, correspondiente a uno de los protones de la doble ligadura del grupo vinilo terminal. Asimismo, a 6.4 ppm, existe otro doblete del hidrógeno geminal.

A través de estas constantes de acoplamiento se distinguió la isomería (cis/trans) con las señales de los protones H_5 y H_6 , presentando una mayor constante de acoplamiento en la configuración trans, tal como se muestra en la Figura 63.

Por otra parte, los monómeros "OS-2" y "OS-3" corresponden a una molécula insaturada

$$\sum_i^n J_i = 6.14 \text{ cm} + 1.97 \text{ cm} + 1.95 \text{ cm} + 0.99 \text{ cm} + 0.98 \text{ cm} + 0.99 \text{ cm} = 13.02$$

Figura 67.- Estructura química "OS-2"

Número total de hidrógenos de "OS-2" = 26 H

$$X_H = 26 \text{ H} / 13.02 \text{ cm} = 1.99 \text{ H/cm}$$

Por lo tanto:

$$n_{H1} = 6.14 \text{ cm} \times 1.99 \text{ H/cm} = 12.5 \text{ H}$$

$$n_{H2} = 1.97 \text{ cm} \times 1.99 \text{ H/cm} = 3.94 \text{ H}$$

$$n_{H3} = 1.95 \text{ cm} \times 1.99 \text{ H/cm} = 3.9 \text{ H}$$

$$n_{H4} = 0.99 \text{ cm} \times 1.99 \text{ H/cm} = 1.97 \text{ H}$$

$$n_{H5} = 0.98 \text{ cm} \times 1.99 \text{ H/cm} = 1.95 \text{ H}$$

$$n_{H6} = 0.99 \text{ cm} \times 1.99 \text{ H/cm} = 1.97 \text{ H}$$

En la Tabla 27, muestran las constantes de acoplamiento las cuales sirvieron para identificar la isomería obtenida de “OS-2” y “OS-3”.

$$\sum_i^n J_i = 6.31 \text{ cm} + 6.62 \text{ cm} + 2.01 \text{ cm} + 1.01 \text{ cm} + 1.0 \text{ cm} + 1.0 \text{ cm} = 19.93$$

Figura 68.- Estructura química “OS-3”

Número total de hidrógenos “OS-3” = 38 H

$$X_H = 38 \text{ H} / 19.93 \text{ cm} = 1.9 \text{ H/cm}$$

Por lo tanto:

$$n_{H1} = 6.31 \text{ cm} \times 1.9 \text{ H/cm} = 11.9 \text{ H}$$

$$n_{H7} = 6.62 \text{ cm} \times 1.9 \text{ H/cm} = 12.4 \text{ H}$$

$$n_{H2} = 2.01 \text{ cm} \times 1.9 \text{ H/cm} = 3.9 \text{ H}$$

$$n_{H3} = 1.98 \text{ cm} \times 1.9 \text{ H/cm} = 3.8 \text{ H}$$

$$n_{H4} = 1.01 \text{ cm} \times 1.9 \text{ H/cm} = 1.9 \text{ H}$$

$$n_{H5} = 1.0 \text{ cm} \times 1.9 \text{ H/cm} = 1.9 \text{ H}$$

$$n_{H6} = 1.01 \text{ cm} \times 1.9 \text{ H/cm} = 1.9 \text{ H}$$

En la figura 64 y 65, se observa, que el isómero trans tanto para el monómero “OS-2” como para el monómero “OS-3” presenta mayor constante de acoplamiento entre H₅ y H₆ que el isómero cis. En la siguiente tabla se resumen las constantes de acoplamiento y sus desplazamientos químicos encontrados:

Tabla 27.- Corrimientos químicos de los compuestos sintetizados a través de $^1\text{H-NMR}$

R	OS-1		OS-2		OS-3	
	δ ppm	J_{XY} (Hz)	δ ppm	J_{XY} (Hz)	δ ppm	J_{XY} (Hz)
H ₁ - H _{1'}	0.14	(s) (6H)	0.12	(s) (12H)	0.11	(s) (12H)
H ₂ - H _{2'}	3.90	(m) (4H)	3.88	(m) (4H)	3.89	(m) (4H)
H ₃ - H _{3'}	4.25	(m)(4H)	4.24	(m) (4H)	4.24	(m)(4H)
H ₄ - H _{4'}	6.16	11.0(dd)	6.16	11.0(dd)	6.16	11.0 (dd)
	6.10	17.3(dd) (2H)				
H ₅ - H _{5'}	5.83	12.0 (d)(2H)	5.82	12.0 (d)(2H)	5.82	12.0 (d)(2H)
H ₆ - H _{6'}	6.41	17.3 (d)(2H)	6.41	17.3 (d)(2H)	6.41	17.3 (d)(2H)
H ₇ - H _{7'}	NA	NA	NA	NA	0.07	(s) (12H)

Las figuras 69, 70 y 71 muestran los espectros desacoplados de banda ancha, los cuales sirvieron para localizar los desplazamientos químicos de todos los tipos de carbonos de los monómeros "OS-1", "OS-2" y "OS-3".

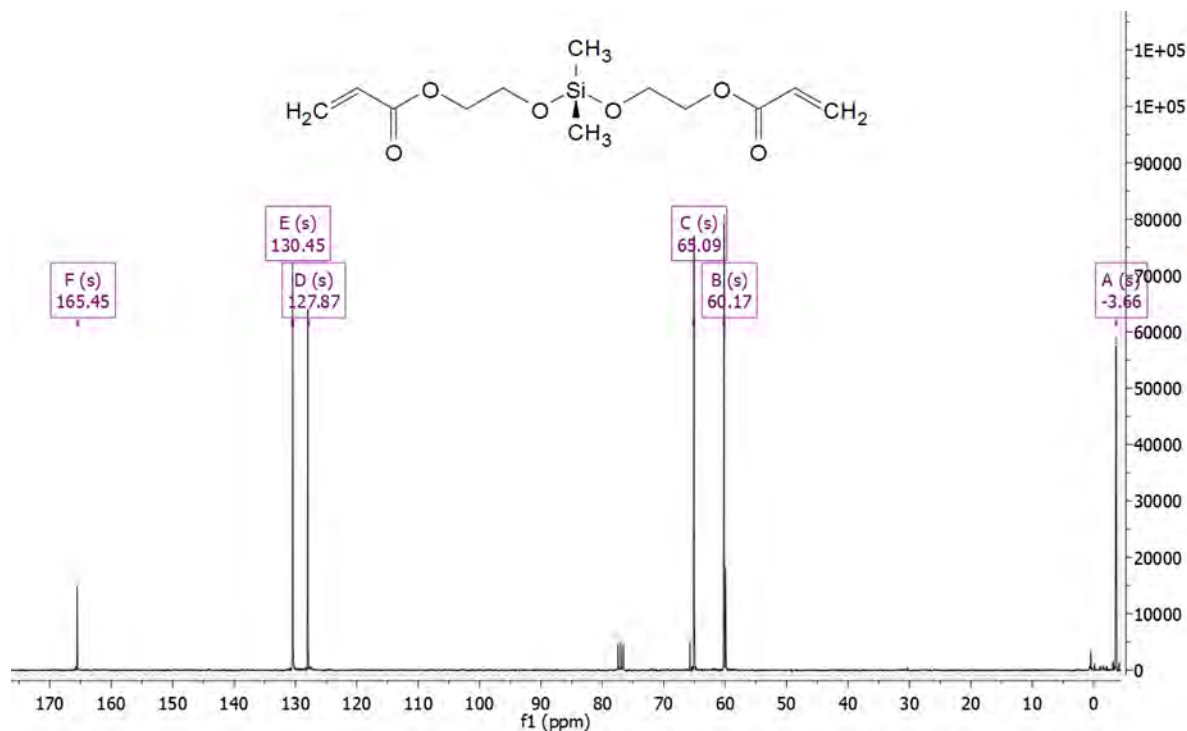


Figura 69.- $^{13}\text{C-NMR}$ - "OS-1"

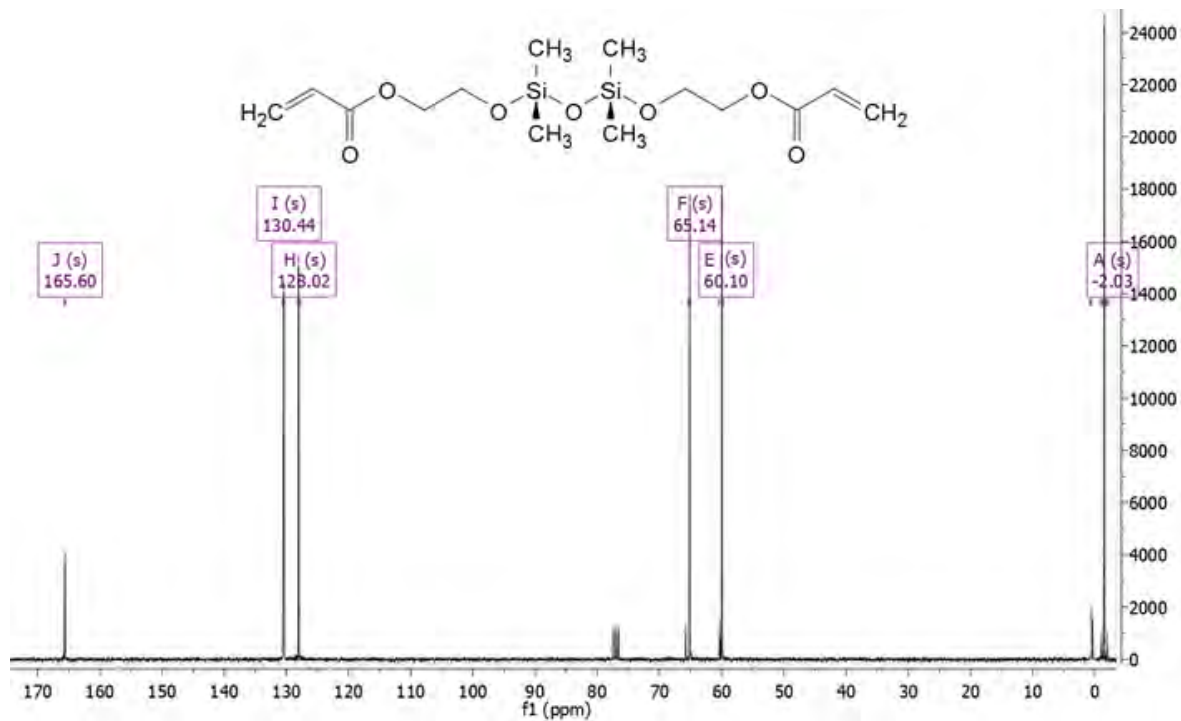


Figura 70.- ¹³C-NMR- "OS-2"

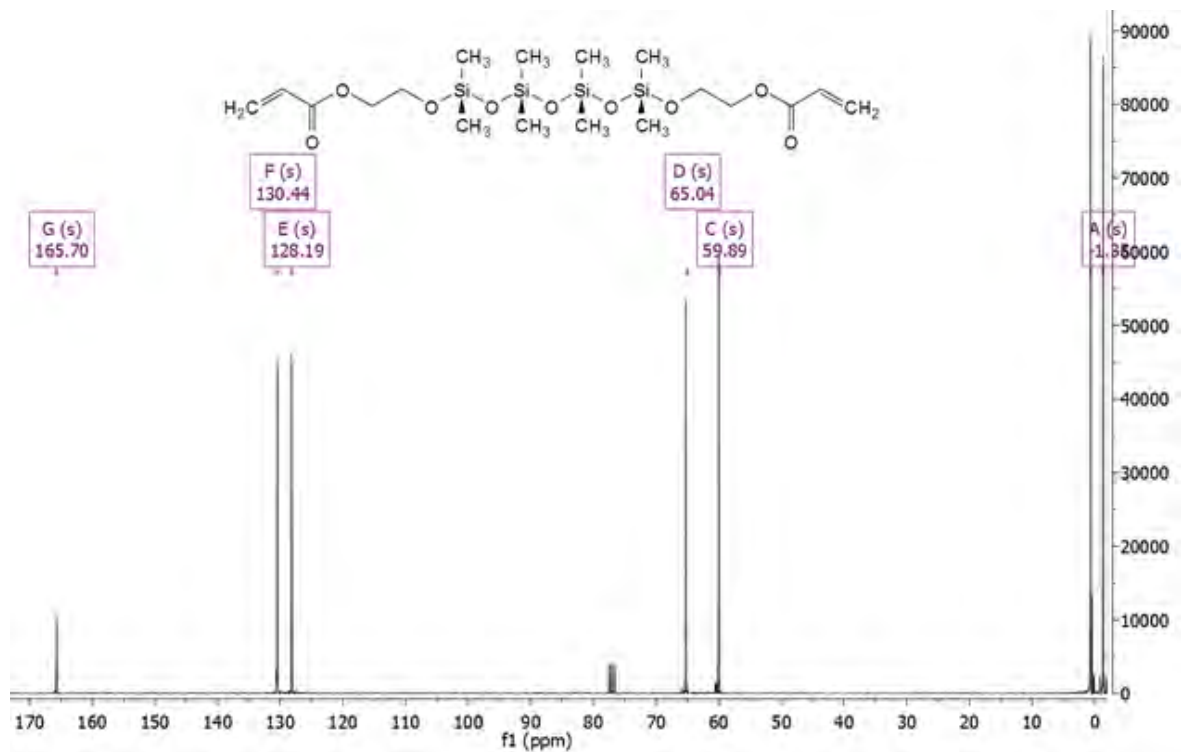


Figura 71.- ¹³C-NMR- "OS-3"

En la figura 69 se observa que “OS-1” solo tiene 6 absorciones de NMR, aunque en la molécula posea 12 átomos de carbono. Esto implica que, así como en $^1\text{H-NMR}$ en $^{13}\text{C-NMR}$ existe la presencia de un eje de simetría binario, que da lugar a una equivalencia en el entorno químico entre los carbonos $\text{C}_1=\text{C}_2$, $\text{C}_3=\text{C}_4$, $\text{C}_5=\text{C}_6$, $\text{C}_7=\text{C}_8$, $\text{C}_9=\text{C}_{10}$, $\text{C}_{11}=\text{C}_{12}$.

Figura 72.- $^{13}\text{C-NMR}$ - “OS-3”

En la figura 69, se aprecia una absorción a 3.6 ppm; región típica de los alcanos con hibridación sp^3 . Esta señal corresponde a los carbonos de los metilos C_1 y C_2 unidos al átomo de silicio.

Los carbonos C_3 y C_5 pertenecientes al metileno aparecen a un desplazamiento químico de 60.17 y 65.09 ppm respectivamente. Sin embargo, el C_5 se muestra desplazado ligeramente a la izquierda por efectos de una densidad electrónica mayor, por parte del éster del ácido acrílico; provocando una desprotección en esos carbonos e incitando que se pongan en resonancia en un capo menor.

El grupo funcional carbonilo del éster tiene una hibridación sp^2 , lo cual en la $^{13}\text{C-NMR}$ presentó un corrimiento químico de 165.45 ppm. Estos grupos poseen un sistema conjugado en sus electrones por lo que aparecen normalmente a campo bajo.

En los carbonos vinílicos (C_9 y C_{10}) del acrilato poseen una hibridación sp^2 con corrimientos químicos de 127.87 y 130.45 respectivamente. Los dos corrimientos se presentan a campo bajo, sin embargo, el C_{11} aparece ligeramente a la izquierda por efecto de desprotección del carbonilo.

Los desplazamientos químicos mostrados en la figura 70 y 71 son muy similares presentando una elucidación estructural de los monómeros “OS-2” y “OS-3”. Sin embargo, para el caso del monómero “OS-3” existe otra señal correspondiente a los metilos de la cadena de siloxano, los cuales también poseen una hibridación sp^3 con el silicio apreciando una señal singulete a campo alto con un desplazamiento químico de -0.33 ppm

En la tabla 28 se muestra un resumen de los desplazamientos químicos a través la ^{13}C -NMR.

Tabla 28.- Corrimientos químicos de ^{13}C -NMR de los monómeros sintetizados.

R	OS-1	OS-2	OS-3
	δ ppm	δ ppm	δ ppm
C1	-3.6	-1.54	-1.35
C3	60.17	60.10	59.89
C5	65.09	65.14	65.04
C7	165.45	165.60	165.70
C9	127.87	128.02	128.19
C11	130.45	130.44	130.44
C12	NA	NA	0.66

Las figuras 73, 74 y 75 muestran los espectros de resonancia magnética nuclear del ^{29}Si como núcleo de interés. Estos espectros sirvieron para determinar la longitud de la cadena de los siloxanos de los monómeros “OS-1”, “OS-2” y “OS-3”

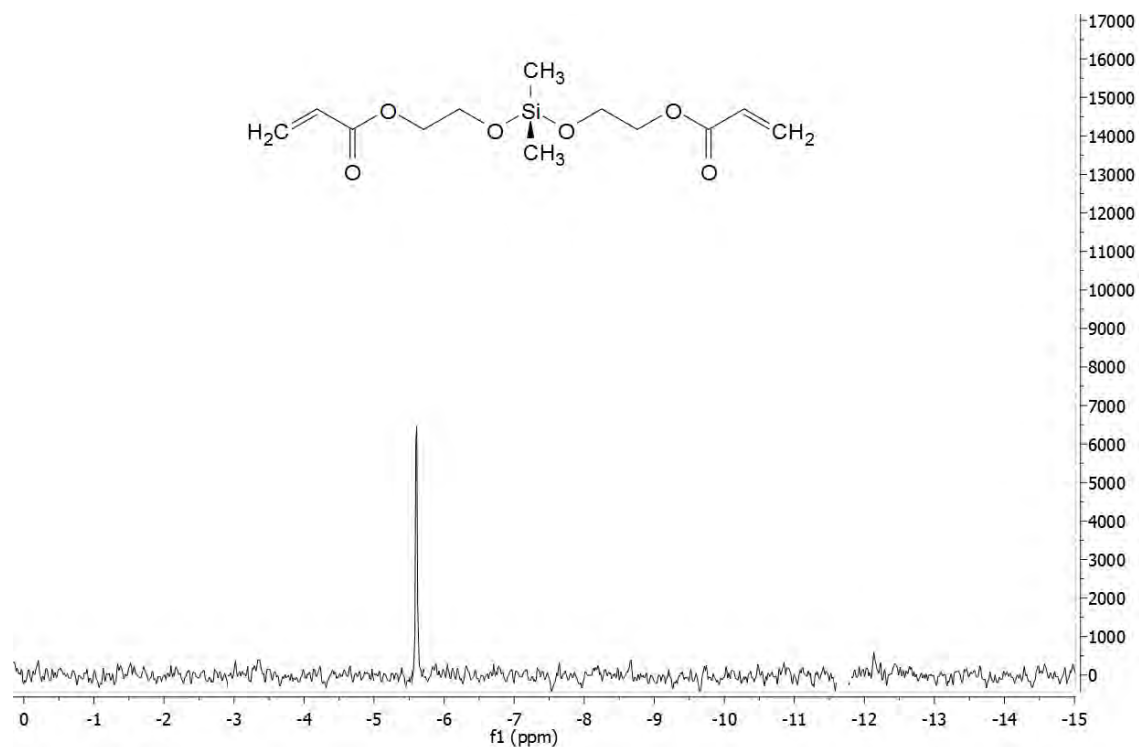


Figura 73.- ^{29}Si -NMR- “OS-1”

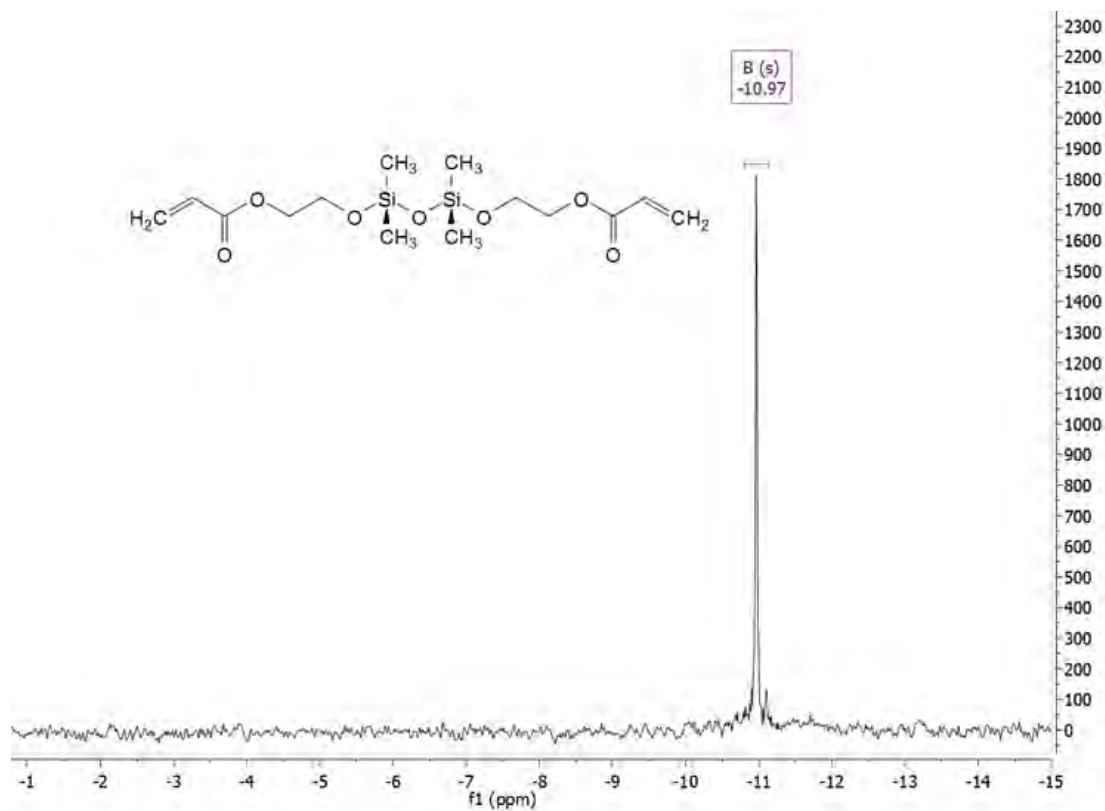


Figura 74.- $^{29}\text{Si-NMR}$ - "OS-2"

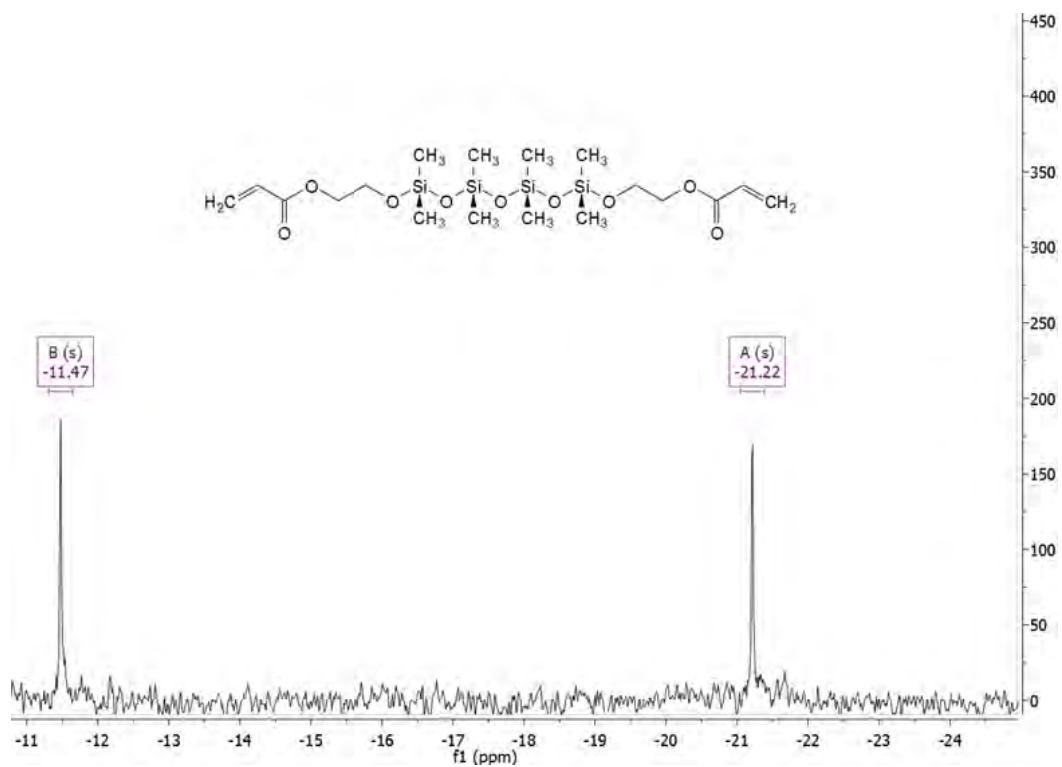


Figura 75.- $^{29}\text{Si-NMR}$ - "OS-3"

En el monómero “OS-1” mostrado en la figura 73 se observa la existencia de un átomo de silicio enlazado a dos átomos de oxígenos ($R_2 Si(O^-)_2$) presentando un singulete con un desplazamiento de -5.41 ppm. Artículos recientes muestran que este grupo se presenta un singulete entre -20 ppm a +14 ppm, por lo que da una certeza del desplazamiento químico encontrado.

Para el caso de los monómeros “OS-2” y “OS-3” se distinguieron por el número de enlaces silicio-oxígeno, haciendo posible la distinción de diferentes unidades estructurales como son los grupos terminales finales, intermedios, ramificados que fundan el monómero, tal como se muestra en la figura 19. Los desplazamientos de estos monómeros aparecen en -10.90 ppm y dos desplazamientos químicos a -11.40 y a -20.22 ppm respectivamente.

Cabe mencionar que los corrimientos de -10 a -20 ppm son característicos de grupos funcionales siloxanos con $n=2$ a $n=5$.

Figura 76.- ^{13}C -NMR- “OS-3”

Tabla 29.- Número de átomos de silicio en la formula molecular de los monómeros sintetizados

n	No de átomos de silicio
0	1
1	2
3	4

En la tabla 30 se presenta un resumen de los desplazamientos químicos de los monómeros sintetizados a través de ^{29}Si -NMR.

Tabla 30.- Corrimientos químicos de $^{29}\text{Si-NMR}$ de los monómeros sintetizados

OS-1	OS-2	OS-3
δ ppm	δ ppm	δ ppm
-5.7	-10.90	-11.40, -20.22

3.1.3 Espectrometría de masas (EM-IE)

Para determinar el peso molecular de los compuestos sintetizados se realizaron estudios de espectrometría de masas usando la técnica de impacto electrónico, en los cuales se muestra el ión molecular. Los espectros obtenidos se presentan en las figuras 77, 78 y 79.

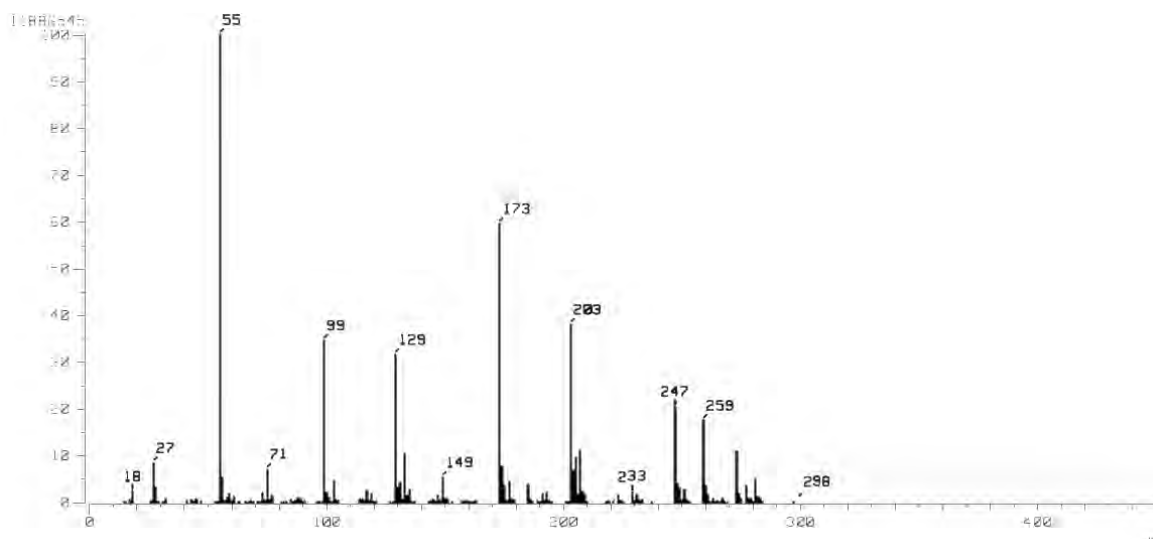


Figura 77.- Espectrometría de masas “OS-1”

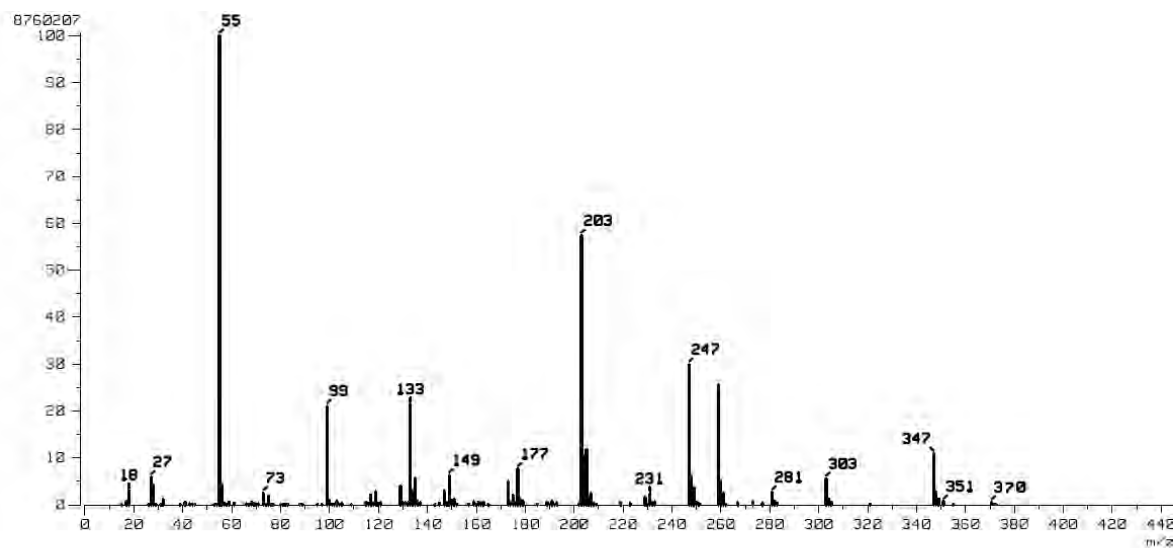


Figura 78.- Espectrometría de masas “OS-2”

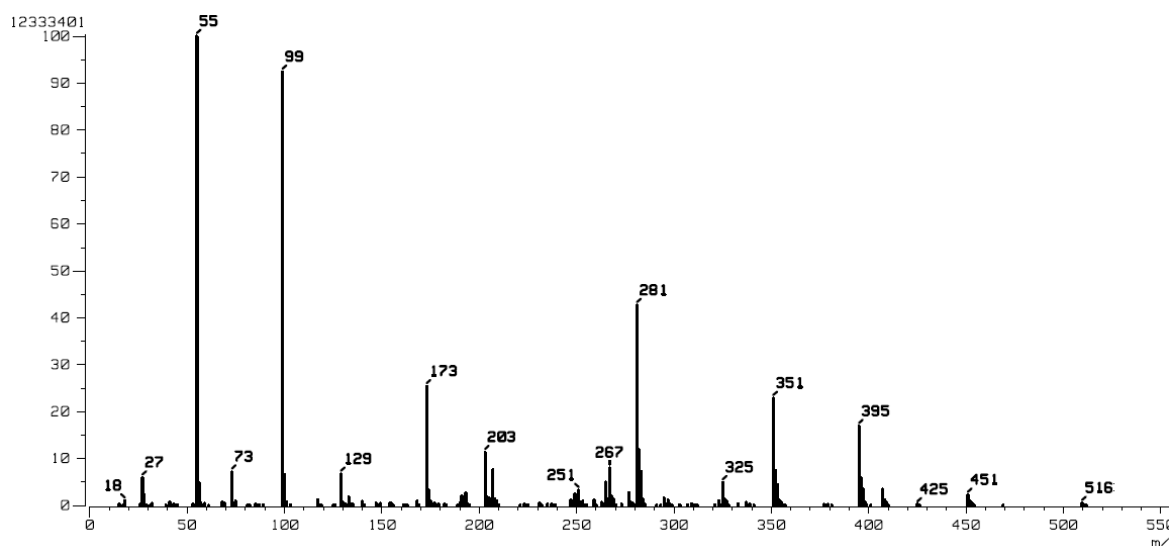


Figura 79.- Espectrometría de masas “OS-3”

Para esta serie de compuestos se observa que el ión molecular para todos los compuestos sintetizados se encuentra en poca abundancia. El impacto que hace que el monómero (M) pierda un electrón, generando así un ión radical M^+ ya que tiene un radical desapareado. Para el compuesto “OS-1”, “OS-2” y “OS-3” el ión molecular es de 298, 370 y 516 respectivamente. La altura de pico indica la poca estabilidad del ión molecular, sin embargo, el pico más abundante para todos los

compuestos es el pico base, que corresponde al ión m/z $[M-(C^3H^3O)]^+$, lo cual indica que cuando la molécula pierde este fragmento disminuye la tensión que se da por impedimento estérico del CH_3H_3O .

3.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizaron análisis termogravimétricos para todos los monómeros en atmósfera controladas de aire a una velocidad de calentamiento a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de $25\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$. Los monómeros sintetizados presentan mayor estabilidad térmica comparada con la estabilidad de un monómero bifuncional orgánico; como es el DADEG. Los resultados de la estabilidad térmica con pérdida de peso de 10% y 50% , se presentan a continuación.

Figura 80.- Análisis termogravimétrico “OS-1”, “OS-2”, “OS-3” y DADEG

Tabla 31.- Características térmicas de “OS-1”, “OS-2”, “OS-3” y “DADEG”

Monómero	Pérdida de peso	
	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)
OS-1	155.33	418.56
OS-2	154.52	401.24
OS-3	231.26	437.74
DADEG	129.75	332.50

En el análisis térmico presentado en la figura 80, muestra que los monómeros sintetizados presentan una descomposición en dos etapas con intermediarios estables. La primera etapa (184-190 °C) se atribuye a la incisión de la molécula, en sus grupos laterales, creando radicales en la cadena. La segunda etapa (420-440 °C) se lleva a cabo un reordenamiento en la molécula, en donde se degradan los compuestos originales, transformándose en compuestos organosilanos cíclicos volátiles con bajo peso molecular.

En la tabla 31 se muestra un resumen de la estabilidad térmica de los monómeros sintetizados, en donde el monómero “OS-3” posee una mayor estabilidad por la presencia de cuatro átomos de silicio en su estructura.

3.2 Caracterización de recubrimientos

3.2.1 Adhesión

En las Figuras 81 y 82 se muestran los recubrimientos una vez curados con luz UV, obteniendo los resultados de adhesión presentados en la Tabla 32.

Tabla 32.- Grado de adhesión de películas

Recubrimiento UV	Grado de adhesión
UV-M-OS-1	5B
UV-M-OS-2	5B
UV-M-OS-3	5B

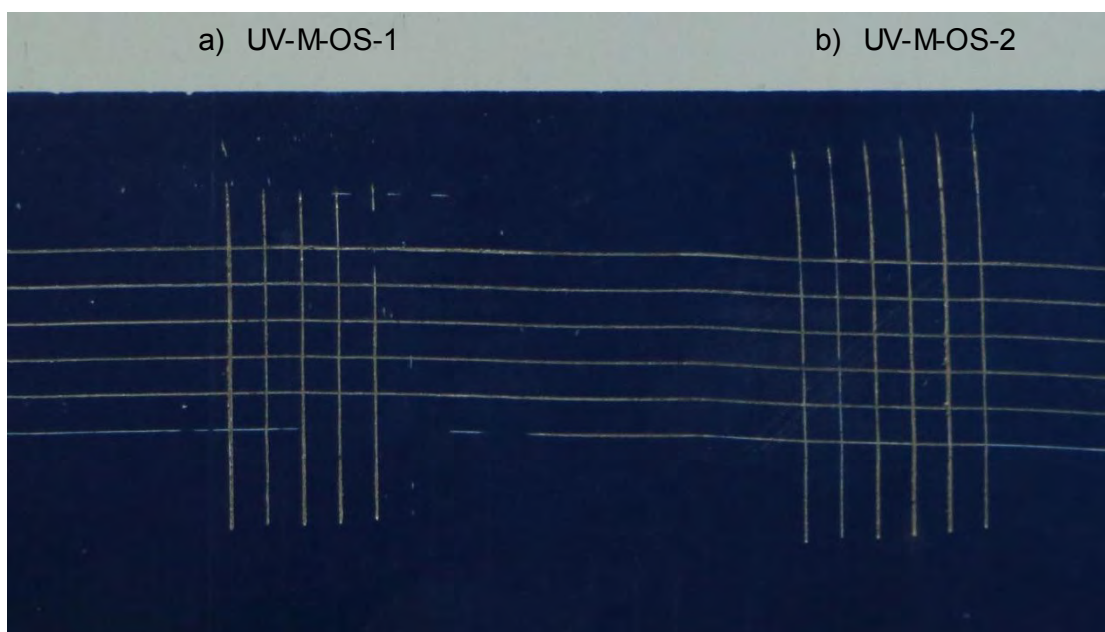


Figura 81.- Recubrimiento UV a) UV-M-OS-1; b) UV-M-OS-2

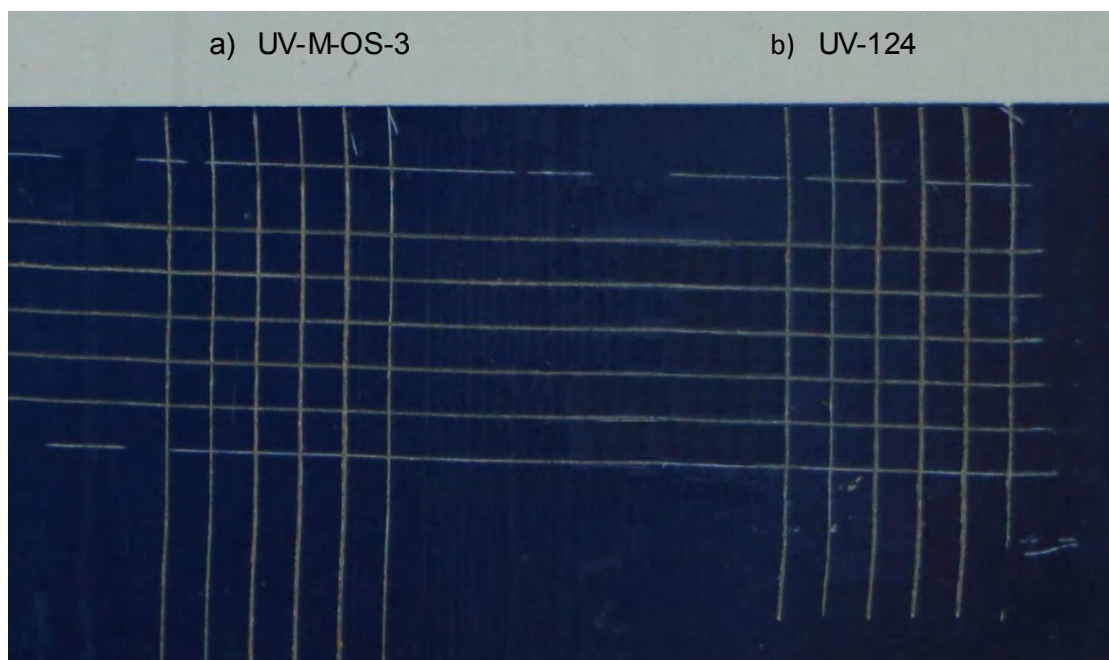


Figura 82.- Recubrimiento UV a) UV-M-OS-3 b) UV-124

En las Figuras 81 y 82 se observa en las películas UV-M-OS-1, UV-M-OS-2, UV-M-OS-3 y UV-124 que los bordes de corte están completamente lisos y no existe ningún fragmento de tinta desprendida por lo que el grado de adhesión es 5B.

3.2.2 Viscosidad

Los resultados de viscosidades se encuentran en la tabla 33 y 34.

Tabla 33.- Viscosidad de monómeros "OS-1", "OS-2", "OS-3"

Propiedad	OS-1	OS-2	OS-3
Viscosidad (cP) a 50%	7	13	15

Tabla 34.- Viscosidad de la formulación "UV-OS-1", "UV-OS-2", "UV-OS-3"

Propiedad	UV-124	UV-M-OS-1	UV-M-OS-2	UV-M-OS-3
Viscosidad (cP) a 50%	160	86.5	100	108

De acuerdo a los datos experimentales, se observa que el valor de viscosidad tanto de los monómeros sintetizados como el de los recubrimientos UV, a mayor viscosidad, mayor es el peso molecular del monómero utilizado en el recubrimiento.

Aunque las viscosidades de los recubrimientos UV-M-OS-1, UV-M-OS-2 y UV-M-OS-3 son menores que la de la formulación comercial (UV-124), en las pruebas de adhesión, se demuestra curado 5B. Esto quiere decir que existe una difusión semejante entre los recubrimientos para lograr una buena polimerización de la película a una misma densidad de energía radiante.

Por otra parte, de acuerdo a los datos experimentales de rugosidad, se observa en este caso, que mayor viscosidad, mayor contenido de silicio existe en la formulación, lo que provoca mejores propiedades de nivelación en la película curada con luz UV.

3.2.3 Perfilometría

La determinación de los espesores alcanzados a partir de la técnica “Rod coating”, se realizó mediante la técnica de perfilometría y los resultados son mostrados en las Figuras 83, 84, 85 y 86.

Figura 83.- Relación espesor-distancia lateral de la película UV-M-OS-1

Figura 84.- Relación espesor-distancia lateral de la película UV-M-OS-2

Figura 85.- Relación espesor-distancia lateral de la película UV-M-OS-3

Figura 86.- Relación espesor-distancia lateral de la película “UV-124”

En las gráficas se observa que no existe tendencia en el aumento del espesor en los recubrimientos, causado por diferencias de viscosidades. Por lo que se afirma que a partir de la técnica de “Rod coating” usando un rodillo No. 5 se obtienen espesores similares de la monocapa de aproximadamente de 4.2 μm .

En la tabla 35 se resumen los espesores encontrados de las películas “UV-M-OS-1”, “UV-M-OS-2”, “UV-M-OS-3”, “UV-124” a partir de la técnica de perfilometría.

Tabla 35.- Espesores de película determinados por la técnica de perfilometría

Recubrimiento	Espesor (um)
UV-M-OS-1	4.12
UV-M-OS-2	4.19
UV-M-OS-3	4.17
UV-124	4.09

3.2.4 Energía libre superficial de sólidos

Los ángulos de contacto y SFE de las películas de curado UV se muestran en la Tabla 36.

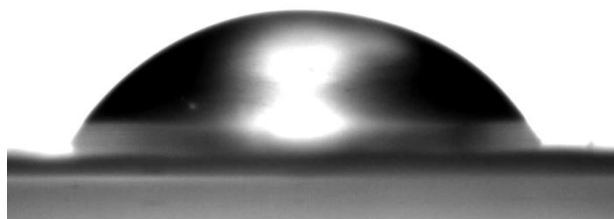


Figura 87.- Ángulo de contacto de H₂O formado en la película “UV-M-OS-1”



Figura 88.- Ángulo de contacto de CH_3NO formado en la película "UV-M-OS-1"

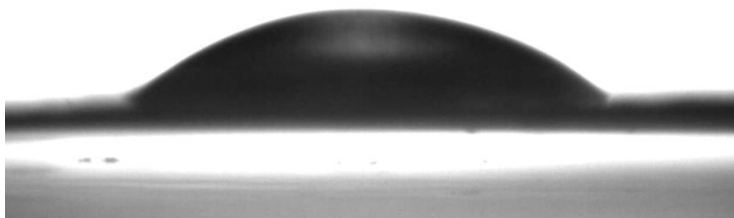


Figura 89.- Ángulo de contacto de CH_2I_2 formado en la película "UV-M-OS-1"

Tabla 36.- Ángulos de contacto y SFE de los recubrimientos curados con luz UV

Película	Ángulo de contacto (°)			Energía libre superficial (mN*m ⁻¹)
	H ₂ O	CH ₃ NO	CH ₂ l ₂	Y _s
UV-M-OS-1	54.64	47.26	35.16	43.38
UV-M-OS-2	55.58	49.52	38.81	42.94
UV-M-OS-3	57.72	53.80	48.79	34.60
UV-124	54.20	46.50	35.25	44.44

Los valores del ángulo de contacto incrementan cuando el recubrimiento contiene el mayor contenido de silicio. Como consecuencia los valores de energía libre superficial disminuyen debido a que la cadena de silicona altamente flexible está orientada hacia la superficie del recubrimiento curado, produciendo una película con una tendencia hidrofóbica al aumentar el contenido de silicio en el recubrimiento.

Con la introducción de un átomo de silicio, la energía libre superficial posee un valor similar al DADEG. Sin embargo, con la adición de cuatro átomos de silicio, el valor de energía libre superficial disminuyó significativamente de 43.38 a 34.60 mN m⁻¹.

3.2.5 Brillo

Los resultados de medición del brillómetro, mostrados en la tabla 37, refieren a la cantidad de luz reflejada en un patrón de calibración de cristal pulido con un índice de refracción definido

Tabla 37.- Brillo de los recubrimientos curados con luz UV

Propiedad	UV-124	UV-M-OS-1	UV-M-OS-2	UV-M-OS-3
Luz negra UB	88.3	87.1	87.7	88
Luz blanca UB	87.9	85.4	86.0	86.6

Con base a los resultados obtenidos en la Tabla 37, los recubrimientos “UV-M-OS-1”, “UV-M-OS-2” y “UV-M-OS-3” demuestran poseer valores de unidades de brillo (UB), considerados dentro del intervalo alto por la norma ASTM D 523.

Asimismo, se presenta una tendencia creciente de brillo con el uso de los monómeros organosilanos acrilados aplicados en los recubrimientos “UV-M-OS-1”, “UV-M-OS-2” y “UV-M-OS-3”. Sin embargo, al comparar estos resultados con el valor de brillo del recubrimiento comercial “UV-124”, se observa una diferencia pequeña de unidades de brillo, mostrando valores menores comparados con el recubrimiento comercial.

3.2.6 Técnica de nanoindentación - dureza y rugosidad

Las Figuras 90, 93, 96 y 99 muestran la topografía de una huella de nanoindentación en 2D, donde se puede observar que las formaciones de cráteres pequeños van disminuyendo cuando el contenido de silicio va aumentando.

Estos cráteres se crean a medida que se fabrican y se procesan a través de inclusiones de aire durante la aplicación o por la formación de burbujas durante el curado del recubrimiento. Como consecuencia, los monómeros con contenido de silicio tienden a acumularse en la interfaz de la burbuja de aire para desestabilizarla y trabajar como agentes de humectantes.

En las figuras 91, 94, 97, 100 se puede observar dos parámetros importantes: la fuerza máxima (P_{max}) y el desplazamiento máximo (h_{max}).

La figura 91 representa una curva fuerza-desplazamiento de la película UV-M-OS-1. Los valores obtenidos de esta gráfica muestran que se necesita una fuerza máxima de 268 μN y 400 nm de profundidad en la película para tener una dureza representativa en la película.

Los valores de la Tabla 38 muestran que para la película “UV-M-OS-1” se requiere una menor fuerza (68 MPa) en comparación con la película “UV-M-OS-2” (65 MPa) y la película “UV-M-OS-3” (72 MPa); lo cual concuerda con el hecho de que la película “UV-M-OS-1” es la de menor dureza, mientras que la película “UV-M-

OS-3” al tener más resistencia a la penetración de la punta Berkovich, el desgaste superficial es menor y posee un mayor grado de dureza.

En la siguiente tabla se muestra un resumen de los resultados obtenidos en los diferentes recubrimientos.

Tabla 38.- Fuerza máxima, dureza y rugosidad en los recubrimientos curados con luz UV

Película	Parámetros			
	Fuerza máxima (P max)	Penetración (h)	Dureza (H)	Rugosidad Promedio (Ra)
UV-M-OS-1	268 µN	400 nm	65 MPa	2.601 nm
UV-M-OS-2	272 µN	400 nm	68 MPa	1.225 nm
UV-M-OS-3	283 µN	400 nm	72 MPa	0.516 nm
UV-124	310 µN	400 nm	71 MPa	2.771 nm

Asimismo, en la tabla 38 se observa que el recubrimiento “UV-M-OS-3” tiene una dureza similar con respecto a la película comercial “UV-124”. Por otra parte, los resultados de la rugosidad promedio el recubrimiento “UV-M-OS-3” presenta un valor 0.516 nm, otorgando una mayor uniformidad de la película en el sustrato al aumentar el contenido de silicio en los recubrimientos UV; produciendo un mejor contacto entre el recubrimiento líquido y el sustrato. (Figura 96)

Estos resultados reflejan que los recubrimientos “UV-M-OS-1”, “UV-M-OS-2” y “UV-M-OS-3” se comportan como agentes humectantes, provocando una distribución fina y homogénea de las partículas en la formulación, además de ayudar a minimizar las irregularidades en la superficie causada por el proceso de aplicación.

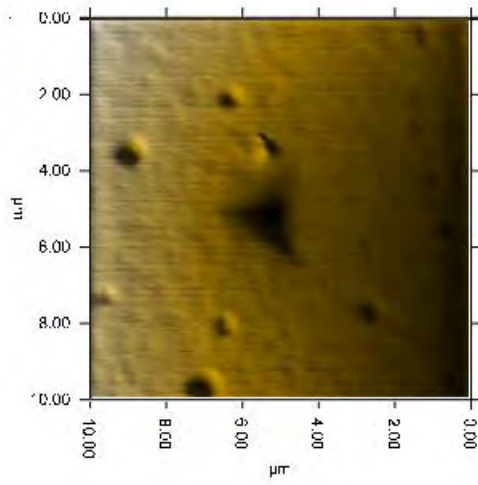


Figura 90.- Huella de nanoindentador en la película “UV-M-OS-1”

Figura 91.- Curva fuerza-desplazamiento de una huella de nanoindentación en la película “UV-M-OS-1”

Figura 92.- Perfil de dureza de la película “UV-M-OS-1”

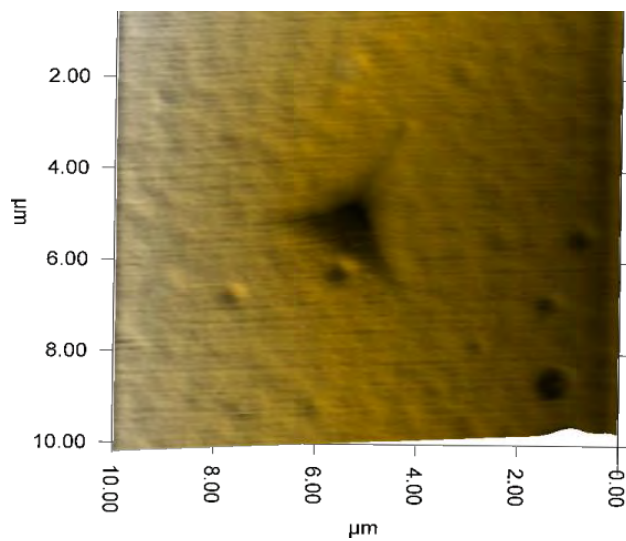


Figura 93.- Huella de nanoindentador en la película “UV-M-OS-2”

Figura 94.- Curva fuerza-desplazamiento de una huella de nanoindentación en la película “UV-M-OS-2”

Figura 95.- Perfil de dureza de la película “UV-M-OS-2”

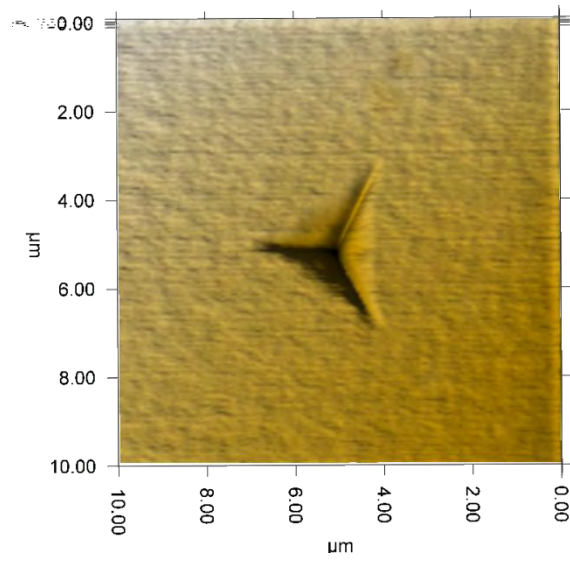


Figura 96.- Huella de nanoindentador en la película “UV-M-OS-3”

Figura 97.- Curva fuerza-desplazamiento de una huella de nanoindentación en la película “UV-M-OS-3”

Figura 98.- Perfil de dureza de la película “UV-M-OS-3”

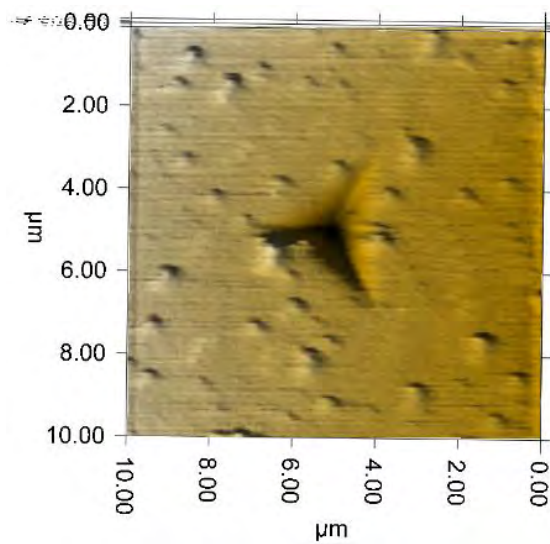


Figura 99.- Huella de nanoindentador en la película “UV-124”

Figura 100.- Curva fuerza-desplazamiento de una huella de nanoindentación en la película “UV-124”

Figura 101.- Perfil de dureza de la película “UV-124”

CAPÍTULO 4

Conclusiones

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron tres compuestos organosilanos acrilados bifuncionales resistentes a altas temperaturas ($T_d > \sim 150^\circ\text{C}$ y $T_d > \sim 200^\circ\text{C}$) con respecto a un monómero totalmente orgánico. ($T_d \sim 130^\circ\text{C}$)
- Se establecieron tres metodologías no reportadas de síntesis de compuestos organosilanos acrilados, obteniendo un rendimiento de alrededor del 86% cada uno en una hora de reacción y $\sim -15^\circ\text{C}$, comparados con rendimientos de la literatura de 40%, 50%. [10, 11, 12, 13, 14]
- Se establecieron tres metodologías para la separación de compuestos organosilanos acrilados de cada reacción, a través de la técnica extracción con par de disolventes logrando una apropiada separación observada en las caracterizaciones.
- Se elucidaron las estructuras de los monómeros sintetizados, mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja (FT-IR), resonancia magnética nuclear (NMR) y espectrometría de masas (EM).
- Se elaboraron tres compuestos organosilanos acrilados útiles como monómeros en recubrimientos curables con luz UV.
- Los recubrimientos obtenidos de la sustitución del DADEG por cada monómero organosilano acrilado sintetizado, demostraron tener una adhesión de 5B y un brillo especular de ~ 86 UB; valores similares a los comparados de un recubrimiento comercial.
- Se mejoró la humectación de los recubrimientos líquidos, las propiedades hidrofóbicas ($34.60 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) y de rugosidad (0.516 nm) de las películas al aumentar el monómero con mayor contenido de silicio en los recubrimientos con respecto a la comercial ($44 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y 2.7 nm).
- Se obtuvieron películas con una dureza similar con respecto a la comercial de 71 MPa, al incorporar los compuestos de silicio en los recubrimientos.

REFERENCIAS

1. R.S. Davidson "Radiation curing", Rapra Review Reports, (2001), Rapra Technology LTD, Vol. 12, No.4.
2. Schwalm, Reinold., "UV Coatings. Basic, recent developments and new applications", (2006), Amsterdam, Elsevier Science, p. 1-290.
3. Johannes Kokot, "UV Technology" A practical guide for all printing processes (2007), Berufsgenossenschaft Druck and Papierverarbeitung.
4. Mehnert, R., Pincus, A., Janorsky, I., Stowe, R. W., and Berjka, A., "UV&EB Curing Technology and Equipment, (1998), Vol. I, John Wiley & Sons, Chichester/SITA Technology, London, p. 2, 45.
5. KOSr, J. V., Radiation Curing of Coatings (2002), ASTM International, West Conshohocken, PA, p. 30.
6. Walter Noll, "Chemistry and Technology of Silicones", (1968), Academic Press, p.1-698.
7. Goldschmidt, "Basic of coatings", BASF Handbook, Vincentz Network. Pag.1-200.
8. Kulkarni, R. D., Chaudhari, M. E. and Mishra, S., "UV cure acrylate monomers: synthesis, analysis and storage", 2013, Pigment & Resin Technology, Vol. 42, No. 1, p. 53-67.
9. Callister, "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales", 8^{va} edición. Pág. 1-50
10. R.L. Merker, Dow Corning and J. E. NOLL, J.Org.Chem.
11. Siyuan Wang, J. APPL. POLYM. SCI. (2013), DOI: 10.1002/APP.38943: Synthesis, Characterization, and UV-Curing Properties of Silicon-Containing (Meth) acrylate Monomers.
12. Yingquan Zou, Extreme Ultraviolet Lithography III, Vol. 8322, "The study of synthesis and photo-curing behavior of organic silicon modified methyl acrylate and acrylate, (2012).
13. Matthew C. Parrot, J. Chris Luft, James D. Byrne, JohnH. Fain, J. AM. CHEM. SOC., (2010), p. 17928-17932: Tunable Bifunctional Silyl Ether-CrossLinkers For the Design of Acid-Sensitive Biomaterials.

-
14. R. Stephen Davidson, Richard Ellis, Stephen Tudor and Susan A. Wilkinson, POLYMER, (1992), Volume 33, Number 14: The photopolymerization of acrylates and methacrylates containing silicon.
 15. Ernest W. Colvin, "Silicon in organic Synthesis", (1981), Butterworths monographs in chemistry and chemical engineering, p.2-287.
 16. EBSWORTH, E. A. V., in 'Organometallic Compounds of the Group IV Elements', (1968), Ed. MacDiarmid, A. G., vol. 1, part 1, Marcel Dekker, New York
 17. COTTRELL, T. L., The Strengths of Chemical Bonds, (1958), Butterworths, London.
 18. WALSH, R. and WELLS, J. M., J.chem. Soc. Faraday I 72, 100, 1212 (1976); DONCASTER, A. M. and WALSH, R., J. chem. Soc. chem. Commun. 904 (1979); J. phys. Chem. 83, 3037 (1979)
 19. SIMONS, G., ZANDLER, M.E. and TALATY, E.R., J. Am. chem. Soc. 98, 7869 (1976).
 20. C.G. Roffey, "Photogeneration of reactive species for uv curing" (1997), Wiley, p. 0-150.
 21. Tomas, D. R. and Jones, J. D. Siliconizing with radiation curing systems. SME Technical Paper FC 83-273, (1983).
 22. Pietro, W.J., Pollack, S.K. and Hehre, W.J., J. Am. Chem. Soc. 101, 7126 (1980).
 23. C.L. Agre, N.S. Leznov, A.K. Dabagova, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. transl.) 1957, 467.
 24. R.L. Merker, Dow Corning, U.S. Pat. 2,833,802 [27.2.1956]
 25. Pierson, R. In Proceedings of Adhesive '88, Chicago, Paper 16 (1987).
 26. Keller, P. Chem Mater 2(1), 3-4; RAPRA Abs., 27 (7), Abs. 0054104L. (1990).
 27. Shinetsu Chemical Industry Co. Japanese Unexamined Patent 01/259065; Jap. Pat. Abs. (Unexamined). 89 (47), GP G, 41. (1989).
 28. Rhone-Poulenc Chimie. European Patent Application 336857, 16 pp.

-
29. General Electric Co. US Patent 4, 977, 198: Off. Gaz., 1121(2), 1020. (1990a).
 30. General Electric Co. US Patent 4, 988, 743: Off. Gaz., 1122(5), 2877. (1991a).
 31. Eckberg, R. P. and Riding, K. D., ACS, Div. of PMSE, Papers, 60, 222-7.
 32. Muller u. and Timpe, H. J. and Rosler, H. Plaste Kautschuk, 34(5), 183-190. (1987).
 33. Lawson, K.R. Advanced in UV cured Coatings for Optical Fibres. SME technical Paper FC P.83-264. (1983).
 34. Zapf F., et al. ACS, Polym. Prepr., 1989, 30(2), 107-108. (1990).
 35. Loctite Corp. European Patent Application 186705; also, PCT86/00322.
 36. Muller, U., Kunze, A., Herzig C. and Weis, J.J. Macromol. Sci., 38(4), 627-643.
 37. M. Zenkiewicz, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, (2007), Vol. 24, Issue 1, Methods for the calculation of surface free energy of solids.
 38. J. Chen, S. J. Bull, Chemical Engineering and Advanced Materials, (2009), Vacuum 83, p. 911-920, On the factors affecting the critical indenter penetration for measurement of coatings hardness.
 39. S.J. Bull, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) R393-R413, Nanoindentation of coatings.
 40. Andrzejewska, E. private communication.
 41. E. Pretsch, P. Bihlmann, "Structure Determination of Organic Compounds", (2000), Springer, p.1-406.
 42. G.I. Nijishin, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. transi.) (1952), p.989.
 43. Maxwell R., Oxford Pergamon International Institute, (1973) "The chemistry of silicon"
 44. E.G. Rochow, J. Chem. Ed. 43 (1966) 58; J. J. Zuckerman, Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem. 6 (1964) 383; E.G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 963.

-
45. Guselnikov, L.E., Nametkin, N.S. and Vdovin, V.M., *Accts chem. Res.* 8, 18(1979.)
 46. Ballard, R. W. and Wheatly, P.J., *Organometal Chem. Rev.* 2, 1(1976).
 47. Ishikawa, M., *Pure Appl. Chem.* 50, 11 (1978)
 48. Dow Corning Co. US Patent 4, 774, 308; *Off. Gaz.*, 1094 (4), 2133. (1988)
 49. Dow Corning Co. US Patent 4, 946, 874. (1990)
 50. Shinetsu Chemical Industry Co. Japanese Unexamined Patent 62/161856; *Jap. Pat. Gaz* 87 (34), GP G, 20. (1987a)
 51. Bickford, R. H., Jr and Jachman, J. In *Proceeding of Rad Tech '88 North America*, New Orleans, Louisiana, pp. 569-575. (1988).
 52. Varaprath, P. J., Wright, A. P. and Keryk, J. R. (1986). In *Proceedings of Radcure '86*, Baltimore. Maryland, pp. 16.29-16.38.
 53. Mercier, R., Coqueret, X., Lablache-Combier, A. and Loucheux, C. *Europ. Polym. J.* 24 (7), 639-645.
 54. Varaprath, P. J., Wright, A. P. (1988), *ACS, Polym. Prepr.*, 29(1), 534-5.
 55. Raychem Corp. European Patent Application 204427, p. 18, (1990).
 56. Dow Corning Co. US Patent 4, 849, 461; *Off. Gaz.*, 1104 (3), (2004).
 57. Mehnert, R., Pincus, a., Janorsky, I., Stowe, R., and Berejka, A., *UV&EB Curing Technology & Equipment, Vol.I*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester /SITA Technology Ltd., London, p.184 (1998).
 58. P.Diehl E. Fluck, R.Kosfeld, "NMR Basic Principles and Progress Grundlagen und Fortschritte", (1971), Volume 17, p.1-128.
 59. E.Pretsch, P.Bihlmann, "Structure Determination of Organic Compounds", (2000), Springer, p.1-406.
 60. Wilfred L.F. Armarego Christina L. L. Chai, "Purification of laboratory", 6TH edition, (2009), ELSEVIER, p.34-51.
 61. Landolt-Börnstein, "Chemical Shifts and Coupling Constants for Silicon-29" Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series (Book 35), (2008), Springer, p.1-466.

-
62. Robert O. Kuehl, "Diseño de experimentos Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación", Segunda edición, (2001), Thomson Learning, p.37-281.
63. Veronika R. Meyer, "Practical High-Performance Liquid Chromatography", Fifth edition, (2010), Wiley, p.1-191.
64. R. Rodríguez, C. de las Heras Alarcón, *Macromolecules*, Vol. 41, No. 22, (2008): Correlation of Silicone Incorporation into Hybrid Acrylic Coatings with the Resulting Hydrophobic and Thermal Properties.
65. Jerzy J. Chrusciel, Elzbieta Lesniak, *JPPS-888*; p.55: Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates.
66. Daniel Kessler, Patrick Theat, *Macromolecules*, (2008), Volume 41, p.5237-5244: Synthesis of Functional Inorganic-Organic Hybrid Polymers Based on Poly(silsesquioxanes) and Their Thin Film Properties.
67. C. Esposito Corcione ET AL., *Polym. Adv. Technol.* (2015), Volume. 26 p. 167–175: Sunlight curable hybrid organic–inorganic methacrylic-based coatings: analysis of the cure mechanism and functional properties.
68. USA Pat. 132265 [U.S Prior 29.10.2009]
69. C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", (1969), 2nd edition, Cornell University Press, Ithaca/N.Y., and London.
70. Fred W. Billmeyer, Jr. *Ciencia de los polímeros*, Reverté 2004.
71. Peggs GN, Leigh IC. Recommended procedure for micro-indentation vickers hardness test, report MOM62. UK: National Physical Laboratory; 1983.
72. Cai X, Banger H. Hardness measurement of thin films-determining the critical depth to thickness using FEM. *Thin Solid Films* 2004;264:59–71.
73. Panich N, Sun Y. Effect of penetration depth on indentation response of soft coatings on hard substrates: a finite element analysis. *Surface and Coatings Technology* 2004; 182:342–50.
74. Xu ZH, Rowcliffe D. Finite element analysis of substrate effects on indentation behaviour of thin films. *Thin Solid Films* 2004;447-448:399–405.

-
75. Xu Z-H. Mechanical characterisation of coatings and composites-
depthsensing indentation and finite element modelling. Ph.D thesis.
Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology; 2004.
76. Berufsgenossenschaft Druck, "UV Technology: A practical guide for all
printing processes".
77. C. Esposito, M. Frigione, Thermochemical Acta 534 p.21–27, (2012):
Factors influencing photo curing kinetics of novel UV-cured siloxane-
modified acrylic coatings: Oxygen inhibition and composition.
78. Stepto, R.F.T. (Ed.), "Polymer Networks, Principles of their Formation,
Structure and Properties". Blackie Academic & Professional, London, 2000.
- 79.22. Klosterboer, J.G., Adv. Polym. Sci.84, 1 (1988).